

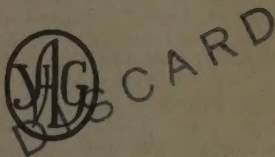
ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON
M. BODENSTEIN · K. CLUSIUS · C. WAGNER

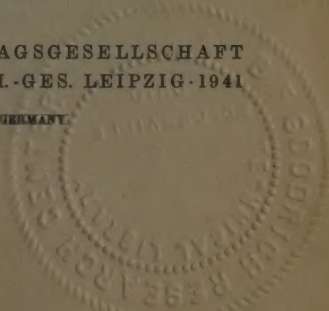
ABTEILUNG B
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

BAND 49
MIT 116 ABBILDUNGEN IM TEXT



AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES. LEIPZIG · 1941

PRINTED IN GERMANY



Inhalt von Band 49.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im Mai 1941.

Seite

<i>K. Clusius</i> , (nach Versuchen mit <i>L. Staveley</i>), Wird die Schmelzscharfe durch die Isotopie beeinflusst? Die Tripelpunktsdrucke der Gase CO , A , N_2O , HCl und HBr . (Mit 1 Abbildung im Text)	1
<i>A. Smits</i> und <i>P. G. Meerman</i> , Die retrograde Umwandlung von ND_4Br . II. Das piezoelektrische Studium. (Mit 3 Abbildungen im Text)	13
<i>A. Smits</i> , Die Stelle der „Fehlorderungen“ in dem Gebiet der Komplexitätserscheinungen. (Mit 1 Abbildung im Text)	21
<i>Lars Gunnar Sillén</i> und <i>Birgit Sillén</i> , Ein Cadmium—Wismut-Oxyd mit unvollständigem Sauerstoffgitter. (Mit 3 Abbildungen im Text)	27
<i>L. Giulotto</i> und <i>P. Caldirola</i> , Resonanz- und Isotopieeffekt im RAMAN-Spektrum des CS_2 . (Mit 3 Abbildungen im Text)	34
<i>Heinz Dunken</i> , <i>Fritz Judenberg</i> und <i>Karl Lothar Wolf</i> , Orientierungspolarisation und Übermolekülbildung. (Mit 9 Abbildungen im Text)	43
<i>K. Heß</i> , <i>H. Kießig</i> und <i>J. Gundermann</i> , Röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchung der Vorgänge beim Vermahlen von Cellulose. (Mit 16 Abbildungen im Text)	61
<i>F. Frey</i> , Über die Kondensation von Dämpfen in einem Trägergas. (Mit 9 Abbildungen im Text)	83
<i>B. Baule</i> , Über die Ausbreitung einer thermischen Störung. (Mit 2 Abbildungen im Text)	102

Heft 3.

Ausgegeben im Juni 1941.

<i>Carl Schott</i> und <i>H.-J. Schumacher</i> , Die photochemische Chlorierung und die durch Chlor sensibilisierte photochemische Oxydation von Tetrachloräthylen. (Mit 1 Abbildung im Text)	107
<i>A. Smits</i> , Die retrograde Umwandlung. III. (Mit 8 Abbildungen im Text)	126
<i>K. Butkow</i> und <i>Ir. Wojciechowska</i> , Über den Vergleich von Nickel- und Kobalthalogenidspektren im kristallinen und gasförmigen Zustande. (Die Einwirkung der Art der chemischen Bindung auf die Spektren ein- und zweiwertiger Halogensalze.) (Mit 7 Abbildungen im Text)	131
<i>L. Kahovec</i> , <i>K. W. F. Kohlrausch</i> und <i>J. Wagner</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 128: Oxalsäure. (Mit 1 Abbildung im Text)	145
<i>L. Kahovec</i> und <i>J. Wagner</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 129: Stickstoffkörper XIX: Dicarbonsäure-Amide und Verwandtes. (Mit 2 Abbildungen im Text)	156
<i>K. W. F. Kohlrausch</i> und <i>H. Wittek</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 130: Stickstoffkörper XX: Tetranitromethan. (Mit 1 Abbildung im Text)	163

Heft 4 und 5.

Ausgegeben im Juli 1941.

Seite

<i>Hermann Schmid</i> und <i>Anton Maschka</i> , Photometrische Bestimmung der freien Bildungsenthalpie wässerigen Nitrosylchlorids. (Mit 3 Abbildungen im Text)	171
<i>A. Magnus</i> und <i>A. Spalt</i> , Mischadsorption von Amylen und Äthylen an Aktivkohle. (Mit 1 Abbildung im Text)	187
<i>Georg-Maria Schwab</i> und <i>Elly Schwab-Agallidis</i> , Anwendung der <i>p</i> -Wasserstoffmethode auf einige organische Konstitutionsfragen. I.	196
<i>Gerhard Jung</i> und <i>Ewald Wygasch</i> , Die Beeinflussung der <i>N-H</i> -Schwingung durch zwischenmolekulare Felder. (Mit 5 Abbildungen im Text)	205
<i>Hans Lämmermann</i> und <i>Erich Lange</i> , Das äußere elektrische Potential von in einem Temperaturgefälle befindlichen Metallen. (Mit 10 Abbildungen im Text)	219
<i>Kurt Heß</i> und <i>Heinz Kießig</i> , Zur Kenntnis der Hochtemperatur-Modifikation der Cellulose (Cellulose IV). (Mit 4 Abbildungen im Text)	235
<i>E. Cremer</i> , Über den Unterschied der Adsorptionswärmen von Ortho- und Parawasserstoff	245
<i>H. Braune</i> und <i>F. Zehle</i> , Die Selbstdiffusion von <i>HCl</i> und <i>HBr</i> . (Mit 1 Abbildung im Text)	247
<i>Irene Lütgert</i> und <i>Erich Schröer</i> , Über eine hahnfreie Mikrobürette mit Vorratsgefäß und ihre Verwendbarkeit für einige ältere und neuere maßanalytische Methoden. (Mit 1 Abbildung im Text)	257
<i>Erich Schröer</i> , Untersuchungen über den kritischen Zustand. VI. Die Dampfdruckkurve des Naphthalins bis zum kritischen Punkt. (Mit 5 Abbildungen im Text)	271
<i>W. Klemm</i> und <i>H. Kilian</i> , Das Molekulargewicht von gasförmigem Schwefel. (Mit 1 Abbildung im Text)	279
<i>H. Ulich</i> und <i>G. Heyne</i> , Dipolmomentmessungen an Galliumchlorid und dessen Molekülverbindungen. 7. Mitteilung von Untersuchungen an anorganischen Halogeniden und deren Molekülverbindungen	284

Heft 6.

Ausgegeben im August 1941.

<i>K. Bennewitz</i> , Über dem mittleren Verweilweg	293
<i>W. Finkelnburg</i> , Bemerkungen zur Chemie des Hochstromkohlebogens. (Mit 1 Abbildung im Text)	297
<i>Paul Günther</i> und <i>Luise Holzapfel</i> , <i>p_H</i> -Veränderungen in Wasser unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen	303
<i>J. Kreuzer</i> und <i>R. Mecke</i> , Spektroskopische Untersuchung der Assoziation bei normalen primären Alkoholen. (Mit 13 Abbildungen im Text)	309
<i>G. Scheibe</i> , <i>R. Müller</i> und <i>R. Schiffmann</i> , Beziehungen der Lichtabsorption zur räumlichen Anordnung von Molekülaggregaten. (Mit 4 Abbildungen im Text)	324
Autorenregister von Band 49	334

Wird die Schmelzscharfe durch die Isotopie beeinflusst? Die Tripelpunktsdrucke der Gase CO , A , N_2O , HCl und HBr .

Von

K. Clusius.

(Nach Versuchen mit L. Staveley.)

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 6. 3. 41.)

Es wird vorgeschlagen, unter Schmelzscharfe den Quotienten $T_e/\Delta T$ zu verstehen, bei dem T_e die Schmelztemperatur und ΔT die Gefrierpunktserniedrigung bzw. bei der Bildung von Mischkristallen das Schmelzintervall bedeuten. Man muß erwarten, daß aus Mischelementen zusammengesetzte Verbindungen eine endliche Breite der Schmelzlinse und somit eine geringere Schmelzscharfe als Verbindungen aus Reinelementen aufweisen. Die Untersuchung wurde an CO , A , N_2O als Vertretern von Stoffen, die nahezu Reinverbindungen sind, und HCl und HBr als Vertretern von Isotopenverbindungen durchgeführt. Der beim Aufschmelzen dieser Gase etwa auftretende Temperaturgang sollte durch Beobachtung des Tripelpunktsdruckes erkannt werden.

Das wichtigste Ergebnis der vorliegenden Untersuchung besteht darin, daß ein Unterschied im Schmelzverhalten zwischen isotopen und nicht isotopen Gasen nicht gefunden werden konnte; der Tripelpunktsdruck war bei allen Gasen innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig vom Mengenverhältnis von flüssiger zu fester Phase. Folgende Tripelpunktsdrucke und untere Grenzwerte für die Schmelzscharfe wurden beobachtet:

	CO	A	N_2O	HCl	HBr
$p_{\text{Dm}} Hg.$	115·38	516·85	659·17	103·60	244·17
Schmelzscharfe	90 000	175 000	415 000	100 000	100 000

Nach den hier gemachten Erfahrungen dürften, abgesehen von den Gemischen der H , D -Verbindungen und vom Neon, die Schmelzlinien der übrigen isotopen Elemente und deren Verbindungen äußerst schmal sein. Jedenfalls erscheint es ausgeschlossen, eine Isotopentrennung auf Grund eines Schmelzverfahrens zu erreichen, selbst nicht unter Heranziehung des Gegenstromprinzips.

I. Definition der Schmelzscharfe.

1. Das Interesse für die Vorgänge, die beim Schmelzprozeß eine Rolle spielen, ist in den letzten Jahren immer mehr erwacht. Unter anderem ist bei dem statistischen Charakter der ganzen Erscheinung die Frage aufgeworfen worden, wie scharf eigentlich ein Schmelzpunkt ist? Die Beantwortung dieses schwierigen Problems allein

von der experimentellen Seite her scheint unmöglich zu sein. Trotzdem sind Versuche nicht überflüssig, denn man lernt so wenigstens einen unteren Grenzwert für die „Schärfe des Schmelzpunktes“ kennen.

Zunächst ist es jedoch notwendig, diesen Begriff genau zu definieren, damit er durch zahlenmäßige Angaben festgelegt und bei verschiedenen Substanzen verglichen werden kann. Auf folgendem Wege ist dies möglich. Stellen wir uns vor, daß die Unschärfe des Schmelzpunktes von einer geringfügigen Verunreinigung herrührt, so sind zwei Fälle denkbar:

a) Die Beimengung zeigt homogene Mischkristallbildung. Hier findet bei der Abkühlung der Schmelze bei einer bestimmten Temperatur T_1 die erste Kristallabscheidung statt und die Temperatur sinkt während des Erstarrens dauernd bis zur Temperatur T_2 weiter, bei der der letzte Flüssigkeitstropfen verschwindet.

b) Die Beimengung bildet eine einfache eutektische Mischung: Dann findet man gegenüber dem Erstarrungspunkt T_1 des reinen Stoffes eine Gefrierdepression, indem die Kristallausscheidung erst bei der Temperatur T_2 beginnt.

2. Wir wollen nun unter Schmelzschärfe den Quotienten

$$S_s = \frac{T_1 + T_2}{2(T_1 - T_2)} \quad (1a)$$

verstehen. Da immer $(T_1 - T_2) \ll T_1$ bzw. T_2 ist, kann man

$$S_s = \frac{T_c}{\Delta T} \quad (1)$$

setzen, wenn T_c die bekannte Schmelztemperatur und ΔT bei Mischkristallen den während des Erstarrens oder Aufschmelzens beobachteten Temperaturgang, bei einfachen eutektischen Mischungen dagegen die Gefrierpunktniedrigung bedeuten. Die Schmelzschärfe ist nach dieser Definition eine relativ große Zahl. Für den Grenzfall eines ideal reinen Stoffes sollte sie phasentheoretisch den Wert unendlich haben.

3. Die Bestimmung von ΔT wird bei Mischkristalle bildenden Substanzen nur durch unmittelbare Beobachtung möglich sein. Dagegen kann man im Falle eutektischer Gemenge aus dem anomalen Anstieg der Molwärme unterhalb des Schmelzpunktes die Größe der Gefrierdepression sehr empfindlich ermitteln. Für Wasser von äußerster Reinheit hat man auf diesem Wege einen ΔT -Wert von $5 \cdot 10^{-5}^\circ$

festgestellt, was einer Schmelzscharfe von $273/5 \cdot 10^{-5} = 5.4 \cdot 10^6$ entspricht¹⁾).

4. Ähnlich wie die Schmelzscharfe läßt sich auch eine Siedescharfe als Quotient aus absoluter mittlerer Siedetemperatur T_s und beobachtetem Temperaturintervall ΔT während des Absiedens definieren. Die Benutzung dieser Größe wäre für die Beurteilung der relativen Reinheit organischer Stoffe zweckmäßig. So hätte eine Substanz, die bei 130°C „innerhalb eines Grades“ übergeht, wie es oft heißt, nur die recht geringe Siedescharfe 400.

II. Aufgabenstellung.

1. Wir behandeln in der vorliegenden Abhandlung die Frage, ob die Schmelzscharfe einer isotopen Mischung von der eines aus Reinelementen aufgebauten Stoffes merklich verschieden ist. Sicherlich wird für isotope Gemenge fast immer Mischkristallbildung vorliegen, wobei die Phasenlehre eine endliche Breite der Schmelzlinse verlangt, wenn nur die Schmelzwärme und der Dampfdruck der reinen Komponenten am Schmelzpunkt etwas verschieden voneinander sind. Infolge der Nullpunktsenergie besitzen isotope Elemente und Verbindungen nun wirklich etwas abweichende Schmelzwärmen und Dampfdrucke. Doch ist außer bei den Verbindungen des Wasserstoffes, bei dem die größten Effekte wegen des bedeutenden prozentischen Massenunterschiedes zwischen H und D zu erwarten sind und beim Neon über die Größe dieser Abweichungen noch nichts bekannt.

2. Beim Wasser konnten EUCKEN und SCHÄFER an einer 38%igen Lösung von D_2O in H_2O ein endliches Schmelzintervall nachweisen und aus bekannten thermodynamischen Daten die maximale Breite der Schmelzlinse zu 0.020° berechnen²⁾. Die Schmelzscharfe beträgt demnach $275/0.02 = 1.4 \cdot 10^4$ und ist etwa 400mal geringer als bei dem oben erwähnten reinsten Wasser. Für die Mischungen von leichtem und schwerem Wasserstoff ist eine noch breitere Schmelzlinse und erheblich kleinere Schmelzscharfe zu erwarten.

3. Bei derartigen Versuchen bietet die Reindarstellung der Substanzen und eine exakte Temperaturmessung die größten Schwierigkeiten, die sich bei Gasen noch am ehesten überwinden lassen. Untersucht man außerdem solche Gase, die einen hohen Tripelpunktswert haben, so kann man durch dessen Beobachtung die Temperatur der

¹⁾ Siehe z. B. Energie- und Wärmeinhalt. A. EUCKEN, Handbuch der Experimentalphysik VIII. 1. Teil, 1929, S. 266. ²⁾ A. EUCKEN und K. SCHÄFER, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Fachgruppe III, 1 (1935) 109.

Phasengrenzfläche fest—flüssig unmittelbar sehr genau messen. Das Auftreten eines Schmelzintervalls macht sich dann durch einen Gang des Tripelpunktsdruckes während des Aufschmelzens bemerkbar.

Um einen Anhalt für die Zuverlässigkeit des Verfahrens zu haben, war es zweckmäßig, auch einige Reinverbindungen zu untersuchen. Dafür wählten wir Kohlenoxyd, Argon und Stickoxydul, die praktisch aus Reinelementen bestehen.

Andererseits kamen Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff als Gase, die aus Mischelementen zusammengesetzt sind, zur Verwendung. Ersterer besteht aus 24·3% $H^{35}Cl$ und 75·7% $H^{37}Cl$; letzterer aus 50·6% $H^{79}Br$ und 49·4% $H^{81}Br$. Diese Mischungsverhältnisse sind als einigermaßen günstig für eine Auffindung des Effektes zu betrachten, da bei ungefähr gleichen Anteilen beider Isotope die größte Breite der Schmelzlinse erwartet werden darf.

III. Versuchsanordnung.

1. Es mußte die Möglichkeit ausgeschlossen werden, daß ein etwaiger Temperaturgang durch die triviale Ursache einer Verunreinigung vorgetäuscht wurde. Deshalb wurde mit der in Abb. 1 skizzierten Anordnung folgendes Verfahren eingehalten. Nachdem die Gase dargestellt waren, wurden sie einer fraktionierten Destillation unterworfen und darauf in die Rektifikationssäule R eingefüllt, die schon gelegentlich der Reinigung von Xenon gute Dienste geleistet hatte¹⁾. Aus der Säule wurden die Gase sehr langsam herausrektifiziert, während sie in ein geeignetes Kältebad eintauchte. Wegen dieser Arbeitsbedingungen waren wir in der Auswahl der Gase auch einigermaßen beschränkt; doch ließ sich gerade für die oben angeführten Verbindungen und Elemente der Rektifikationsprozeß ausgezeichnet durchführen.

Nachdem ein Vorlauf verworfen war, wurde der Hauptlauf in verschiedene Anteile zerlegt, die einzeln auf ihren Tripelpunktsdruck hin untersucht wurden. Dabei strömten die Gase durch ein Feinreguliertventil V in eine Ausfrierflasche F_1 . Sobald genügend Gas für eine Untersuchung vorhanden war, wozu 2 bis 3 cm³ im flüssigen Zustande ausreichen, wurde die weitere Gaszufuhr durch Schließen des Hahnes H abgesperrt und das Gas in das Meßgefäß M kondensiert. Dieses bestand aus einem unten durch einen Vakuummantel

¹⁾ K. CLUSIUS und L. RICCOBONI, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 81.

geschützten, etwa 15 mm weiten dünnwandigem Glasrohr, in dem durch eine Spule S ein gläserner Rührer elektromagnetisch auf und ab bewegt werden konnte. Letzterer trug unten einige kreuzförmige Arme, an denen die Kristalle der Versuchssubstanz hängen blieben. Man konnte so nach Bedarf die Flüssigkeit durchrühren und die Kristalle in den Dampfraum über den Flüssigkeitsspiegel bringen. Für die Untersuchung war ein Bodenkörper von lockerer, schneeyiger Beschaffenheit am besten geeignet, da er sich dann mit der flüssigen

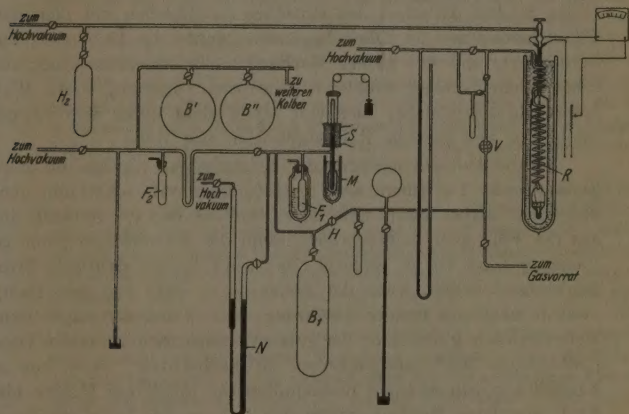


Abb. 1. Anordnung zur Messung der Schmelzscharfe und zur genauen Tripelpunktbestimmung von Gasen.

Phase gut vollsaugte und eine große Oberfläche bot. Um dies zu erreichen, wurde das Meßgefäß mit einem Kältebad gekühlt, so daß die aus der Ausfriertasche F_1 verdampfende Substanz flüssig hineinfließ. Sobald es gefüllt war, vertauschte man das Kältebad mit einem anderen, dessen Temperatur nur wenig über der Schmelztemperatur der Versuchssubstanz lag. Öffnete man dann den Hahn zu dem evakuierten Vorratsballon B_1 , so erstarrte im allgemeinen durch die plötzliche Verdampfung die Flüssigkeit zu einem lockeren Kristallschnee. Der Vorratsballon wurde daraufhin wieder abgeschaltet und der Hahn zum Manometer N geöffnet, um den Dampfdruck abzulesen. Wegen der Schenkelweite des Manometers von 15 mm brauchte

eine Korrektur für die Kapillardepression nicht angebracht, sondern nur die Temperatur und Schwere in der üblichen Weise berücksichtigt zu werden.

2. Infolge der guten Wärmeisolation der Kristallmasse im Glasgefäß stieg ihre Temperatur und damit der Dampfdruck nur sehr langsam an. Das Erreichen des Schmelzpunktes erkannte man nicht nur am Stehenbleiben des Manometers, sondern auch an einer typischen Änderung im Aussehen der Kristallmasse. Sobald sich die feinen Spalten zwischen den einzelnen Kriställchen mit den ersten Flüssigkeitsspuren zu füllen begannen, wurde die Lichtzerstreuung vermindert, und das vorher blendend weiße Aussehen des Kristallschnees machte einer dunkleren „glasigeren“ Färbung Platz. Wahrscheinlich spielte dabei auch eine schon dicht unter dem Schmelzpunkt vor sich gehende Rekristallisation eine Rolle.

Während des Schmelzens der Kristallmasse wurden die Tripelpunktsdrucke fortlaufend am Kathetometer auf ± 0.05 mm genau abgelesen. Dabei mußte man darauf achten, daß die Kristalle stets aus der Flüssigkeit herausragten; denn die Wärmeleitfähigkeit verflüssigter Gase ist so schlecht, daß man keinen richtigen Tripelpunktsdruck erhält, wenn der Bodenkörper nicht mit dem Dampfraum in möglichst inniger Berührung steht. Dank der magnetischen Hebevorrichtung und dank der guten Wärmeisolation war der Tripelpunktsdruck noch ausgezeichnet zu beobachten, wenn nur ein Kriställchen von wenigen Kubikmillimeter Inhalt am Rührer hing. Nach beendeter Messung wurde das Gas in die Ausfrierflasche F_2 übergeführt und von dort in einzelnen Kolben B' , B'' usw. aufgehoben. Darauf wurde der Rektifikationssäule eine neue Probe entzogen und abermals der Tripelpunktsdruck festgestellt.

IV. Darstellung der Gase.

Es wurden zwei Rektifikationssäulen verwendet. Für Kohlenoxyd, Argon und Stickoxydul benutzten wir eine Säule mit 14-gängiger Wendel; für Chlor- und Bromwasserstoff eine solche mit 25 Gängen. Der Heizofen war für die erste Säule ein Konstantandraht von 10.5 Ohm, für die zweite ein Platiniridiumdraht von 3.6 Ohm Widerstand.

Kohlenoxyd. Reine 85%ige Ameisensäure wurde in erwärmte reine Schwefelsäure eingetropft; die vollständig aus Glas zusammengeblasene Anordnung war zunächst mit reinem Wasserstoffgas gefüllt worden. Das entwickelte Kohlenoxyd

wurde mit 40% *KOH*-Lösung gewaschen und zur Trocknung durch eine mit flüssigem Sauerstoff gekühlte Falle geleitet. Es trat dann durch ein Quecksilberventil und wurde in einer Ausfrieretasche mit flüssigem Stickstoff kondensiert. Bei der Rektifikation tauchte die Säule ebenfalls in flüssigen Stickstoff. Ehe mit der Aufsammlung der ersten Fraktion begonnen wurde, pumpete man die am Kopf der Säule abgezogenen Gase noch 2 Stunden lang weg.

Argon. Es wurde reinstes Argon, das die Firma für Lindes Eismaschinen in Höllriegelskreuth dankenswerter Weise kostenlos zur Verfügung stellte, mit flüssigem Sauerstoff getrocknet und aus der Rektifikationssäule, die mit flüssigem Sauerstoff umgeben war, abgetrennt. Das Rücklaufverhältnis war etwa 20; d. h. von der in der Blase der Rektifikationssäule verdampften Argonmenge wurde nur $\frac{1}{20}$ gasförmig am Kopf der Säule entnommen, während der Rest im Dephlegmator kondensiert und den aufsteigenden Dämpfen entgegen flüssig zurückgeleitet wurde.

Stickoxydul. Das Gas wurde einer Stahlflasche in der für ärztliche Zwecke vorgeschriebenen Reinheit entnommen, bei -80° getrocknet und aus der Rektifikationssäule, die in ein Bad von Trockeneis in Methylalkohol tauchte, abgetrennt. Während der Entnahme des Vorlaufs war das Rektifikationsverhältnis etwa 20; während der Aufsammlung der Hauptfraktion etwa 15.

Chlorwasserstoff gewannen wir aus reinstem Natriumchlorid und reiner Schwefelsäure, die wir in der vollständig evakuierten Apparatur aufeinander einwirken ließen. Der in Freiheit gesetzte Chlorwasserstoff wurde mit Schwefelsäure gewaschen und in flüssiger Luft kondensiert; eine geringe Menge unkondensierbarer Gase wurde weggepumpt. Die Vorlage mit dem festen Chlorwasserstoff wurde dann in flüssigem Äthylen gekühlt¹⁾ und langsam in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle sublimiert. Das so vorgereinigte Gas wurde aus der mit flüssigem Äthylen umgebenen Kolonne rektifiziert, wobei die Flüssigkeit in der Blase nicht ins Sieden kam, sondern nur bei lebhafter Konvektion verdunstete. Das Rektifikationsverhältnis betrug etwa 12. Der während zweier Stunden aufgefangene Vorlauf war infolge von spurenweise gelöstem *NO* (aus der Schwefelsäure!) noch leicht rosa gefärbt, die Hauptfraktion dagegen farblos.

Bromwasserstoff. Wir stellten das Gas aus reinstem Kaliumbromid und sirupöser Phosphorsäure in einem Strom trockenen Wasserstoffes dar. Nach der Trocknung bei -60° wurde es in flüssiger Luft kondensiert, der Wasserstoff weggepumpt und einmal umkondensiert. Das so erhaltene Produkt war rein weiß und wurde sehr sorgfältig aus einem *CO*₂-Methylalkoholbad in der Säule rektifiziert. Das Rektifikationsverhältnis betrug etwa 21; der Vorlauf enthielt nach seinem Dampfdruck beurteilt noch Spuren von Wasserstoff und Chlorwasserstoff. Nach $2\frac{1}{4}$ Stunde stellte sich ein konstanter Rektifikationsdruck ein und etwa $\frac{1}{2}$ Stunde später wurde mit dem Aufsammeln der Hauptfraktion begonnen.

V. Auswertung und Ergebnisse der Versuche.

Zur Auswertung der Versuche wurde festgestellt, ob die auf Normalbedingungen reduzierten Tripelpunktsdrucke:

¹⁾ Über die Herstellung von Bädern aus flüssigem Äthylen siehe K. CLUJUS und L. RICOBONI, Z. physik. Chem. (B) 88 (1937) 93.

1. während des Aufschmelzens einen einseitigen Gang zeigten;
2. Streuungen aufwiesen, die nicht durch die Fehlerquellen der verwendeten Meßmethode erklärt werden konnten;
3. einen Rückschluß auf die Zahl der im Versuchsgas vorhandenen Fremdmoleküle zuließen;
4. einen Grenzwert für die Schmelzscharfe abzuschätzen gestatteten;
5. mit vorhandenen Literaturwerten übereinstimmten;
6. Anhaltspunkte über die praktische Verwendbarkeit eines Schmelzverfahrens zur Isotopentrennung gaben.

Zu 1. Bei sämtlichen Gasen war ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von fester und flüssiger Phase und dem Tripelpunktsdruck nicht festzustellen. Ein merklicher Temperaturgang während des Aufschmelzens fand also nicht statt und fehlte bei den isotypen Verbindungen ebenso gut wie bei den aus Reinelementen bestehenden Stoffen. Eine etwaige durch Isotopie bedingte Unschärfe des Schmelzpunktes muß demnach geringer sein, als sich aus den sehr empfindlichen Tripelpunktsmessungen ergibt.

Dieser Befund ist aus zwei Gründen wichtig. Einmal kann man nämlich folgern, daß die hier mitgeteilten Versuche unter einwandfreien Bedingungen ausgeführt, insbesondere, daß wirklich „reine“ Stoffe gemessen wurden. Wäre allein bei den isotypen Halogenwasserstoffen ein Temperaturgang beobachtet worden, so hätte er auch von Verunreinigungen herrühren können. Gerade im Hinblick auf den aggressiven Charakter dieser Verbindungen wäre ein solcher Verdacht nur schwer zu entkräften gewesen.

Zum anderen ergibt sich, daß die Breite der Schmelzlinse bei *HCl*, *HBr* und wahrscheinlich den meisten natürlich vorkommenden Isotopengemischen so schmal ist, daß sie für gewöhnlich unberücksichtigt bleiben kann. Die durch die Isotopie bedingte Komplikation ist wenigstens für den Schmelzprozeß erfreulicherweise kaum merklich. Wir möchten auch annehmen, daß die früheren an Selenwasserstoff, Krypton und Xenon gelegentlich angestellten Beobachtungen über eine gewisse Unschärfe des Schmelzpunktes mit der isotypen Beschaffenheit dieser Stoffe nichts zu tun haben und besser durch die Anwesenheit von geringfügigen Verunreinigungen erklärt werden¹⁾.

¹⁾ Siehe A. KRUIS und K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 156.

Zu 2. Die beobachteten Streuungen der einzelnen Tripelpunktswerte muß man somit als zufällige Versuchsfehler ansprechen. Dann ist es gerechtfertigt, sie alle mit dem gleichen Gewicht zu belegen und ihren Mittelwert samt dessen mittlerem Fehler und den mittleren Fehler der Einzelmessung nach der Methode der kleinsten Quadrate zu berechnen. Dies ist in Tabelle 1 in Spalte 3 und 4 durchgeführt.

Wie man erkennt, ist der mittlere Fehler der Einzelmessung unabhängig vom Absolutwert des Tripelpunktspannes und liegt bei allen Gasen durchweg in der Nähe von ± 0.05 mm Hg. Dies entspricht nun gerade der Ablesegenauigkeit des verwendeten Kathetometers. Die Fehlergrenze der einzelnen Messung spiegelt also nicht zufällige Schwankungen der Tripelpunktswerte an sich wieder, sondern wird ausschließlich von den Eigenschaften der Beobachtungsvorrichtung bestimmt.

Damit kommt dem mittleren Fehler des Mittelwertes die Bedeutung zu, daß er eine obere Grenze für die mögliche Schwankung des Tripelpunktspannes, also auch der Tripelpunktstemperatur darstellt. Aus den in allen Fällen bekannten Dampfdruckkurven läßt sich so die fragliche Temperaturspanne am Tripelpunkt unmittelbar angeben; die Werte sind in Spalte 3 mit verzeichnet. In allen Fällen liegen sie zwischen 10^{-3} und 10^{-4} Grad; ein Zeichen für die Genauigkeit, deren diese indirekte Art der Temperaturmessung fähig ist.

Zu 3. Stellt man sich auf den Standpunkt, daß die so berechneten Temperaturspannen als Schmelzpunktserniedrigungen des reinen Stoffes anzusehen sind, so kann man unter Heranziehung von Schmelztemperatur und Schmelzwärme mittels des RAOULTSchen Gesetzes angeben, wieviel Moleküle Versuchssubstanz auf ein verunreinigendes Fremdmolekül kommen. Die entsprechenden Werte sind in Spalte 5 verzeichnet; sie stellen nach dem oben Gesagten untere Grenzwerte dar. Auch so schon erhält man einen außerordentlichen Reinheitsgrad, da auf 1 Fremdmolekül zwischen 60000 bis 100000 Moleküle des untersuchten Stoffes kommen. Ähnlich hohe Reinheiten hat in neuerer Zeit nur noch GIAUQUE mit seinen Mitarbeitern bei kalorimetrischen Untersuchungen an kondensierten Gasen festgestellt. Es verdient dieser Umstand festgehalten zu werden, da er die Sicherheit kennzeichnet, mit der die modernen physikalisch-chemischen Methoden reine Gase herzustellen gestatten.

Tabelle 1.

1. Gas L_e : Schmelz- wärme T_e : Erstarrungs- komponente	2. Einzelmessungen in mm Hg ¹⁾	3. Mittelwert und sein mittlerer Fehler	4. Mittlerer Fehler der Einzel- messung	5. Zahl der Moleküle der Versuchs- substanz auf jedes Fremd- molekül	6. Unterer Grenzwert der Schmelz- schärfe $S_s >$	7. Literaturwerte vom Tripelpunktsdruck
Kohlenoxyd L_e : 201·5 cal T_e : 68·22°	115, 36; 36; 31; 31; 35; 41; 26; 36; 38; 32; 41 41 41; 39; 43; 29; 33; 36 42; 39; 40; 50; 41 37; 42; 44; 39; 35	115·37 ₆ $\pm 0·009_5$ mm Hg $\sim \pm 0·00038^\circ$	$\pm 0·058$ mm Hg	58 000	90 000	115·31 mm Hg (CLAYTON und GIAUQUE, J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 2618)
Argon L_e : 280·8 cal T_e : 83·78°	516, 92; 84 86; 95 73; 80; 80; 81 93; 85; 83; 92 86; 87; 80	516·85 ₁ $\pm 0·016_6$ mm Hg $\sim \pm 0·00024^\circ$	$\pm 0·060$ mm Hg	103 000	175 000	516·5 $\pm 0·3$ mm Hg (CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) 31 (1936) 461)
Stickoxydul L_e : 1563 cal T_e : 182·26°	659, 22; 19; 13; 15; 17; 15; 12; 11; 21; 12; 16; 16; 23; 21; 23	659·17 $\pm 0·011$ mm Hg $\sim \pm 0·00022^\circ$	$\pm 0·044$ mm Hg	96 000	415 000	658·95 mm Hg (BLUE und GIAUQUE, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 991)
Chlorwasserstoff L_e : 476·0 cal T_e : 158·9°	103, 56; 56; 59; 59; 60; 62; 61; 55; 55; 56; 57; 55; 60; 58; 59; 58; 60 64; 59; 61; 64; 62; 62; 65; 69; 67	103·60 $\pm 0·007$ mm Hg $\sim \pm 0·0008^\circ$	$\pm 0·036$ mm Hg	65 000	100 000	103·71 mm Hg (GIAUQUE und WIEBE, J. Amer. Chem. Soc. 50 (1928) 101)
Bromwasserstoff L_e : 575·1 cal T_e : 186·2°	244, 16; 20; 17; 21; 25; 20 06; 05; 10; 11; 13; 18; 17; 18; 20; 21	244·16 ₈ $\pm 0·016$ mm Hg $\sim \pm 0·00092^\circ$	$\pm 0·085$ mm Hg	66 000	100 000	

¹⁾ Die fetten Zahlen geben die ganzen Millimeter, die schwach gedruckten die Hunderteile an; ein Doppelstrich bedeutet, daß das Meßgefäß mit einer neuen Fraktion gefüllt wurde.

Zu 4. Die Werte für die Schmelzscharfe sind in Spalte 6 angegeben. Sie stellen wieder untere Grenzwerte dar und liegen in der Größenordnung von 100000 bis 400000. Damit sind die Schmelzscharfen auch von HCl und HBr um rund eine Zehnerpotenz größer als etwa die der eingangs erwähnten 38% $D_2O - H_2O$ -Mischung.

Zu 5. In Spalte 7 sind schließlich noch die besten Literaturwerte für unmittelbar beobachtete Tripelpunktsdrucke verzeichnet. Die Übereinstimmung mit den amerikanischen Werten ist beim Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff recht befriedigend, während beim Stickoxydul eine Diskrepanz von 0.22 mm vorliegt, die den beiderseitigen Fehlerbereich übersteigen dürfte. Gerade bei diesem Gas konnten wir aber die Beobachtungen am besten durchführen, da sich die Tripelpunktsdrucke infolge der abnorm großen Schmelzwärme des Stickoxyduls hervorragend gut einstellen. Der amerikanische Wert für N_2O dürfte zu tief liegen.

Zu 6. Zum Schluß fragen wir uns, ob sich eine Trennung von Isotopen auf einem Schmelz- oder Seigerverfahren aufbauen läßt. Soweit entsprechende, wenn auch nicht besonders sorgsame Versuche vorliegen, ist ein praktischer Erfolg diesen Bemühungen versagt geblieben. Dies erscheint bei der extremen Schmalheit der Schmelzlinse nicht verwunderlich. Außerdem ist ein Schmelzverfahren zur Stofftrennung aus sekundären Gründen denkbar ungeeignet, da sich wegen der geringen Diffusionsgeschwindigkeit im festen Zustand das Gleichgewicht zwischen Schmelze und Kristallinnern nur langsam einstellt. Bei den gewöhnlichen Laboratoriumsversuchen steht die notwendige Zeit kaum zur Verfügung, so daß die im Innern homogenen Mischkristalle nach außen hin in Schichtkristalle übergehen werden. Eine rasche Gleichgewichtseinstellung zwischen den beiden zur Stofftrennung benutzten Substanzen ist aber Voraussetzung für jedes leistungsfähige Verfahren zur Isotopentrennung. Bei genügender Breite der Schmelzlinse und rascher Gleichgewichtseinstellung zwischen beiden Phasen könnte man einen feinkörnigen Kristallbrei durch eine Förderschnecke in Gegenstrom an seiner Schmelze vorbeischicken. An dem einen Ende der Anordnung müssen die Kristalle durch Wärmezufuhr geschmolzen und am anderen Ende durch Kältezufuhr neu erzeugt werden. Eine solche Anordnung würde sich durch einen großen Durchsatz auszeichnen — nach den in der vorliegenden Arbeit gemachten Erfahrungen sind aber die Aussichten dieser Arbeitsweise verschwindend klein.

Die Natur freilich vollzieht einen anderen, einfacheren Prozeß zur Isotopentrennung in großartigem Maßstabe. Die in alpinen und kaukasischen Gletscherzungen beobachtete Anreicherung von Deuterium dürfte nämlich davon herrühren, daß die Gleichgewichtseinstellung während des Abschmelzens und vielfachen Umkristallisierens in dem Zeitraum von 100 bis 200 Jahren wenigstens teilweise möglich ist. Dabei wirken sich noch die relativ große Breite der Schmelzlinse im System $H_2O - HDO$ und das ständige Abfließen der an HDO verarmten Schmelzwässer besonders günstig aus.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche wurden im Winter 1937/38 durchgeführt.

München, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Die retrograde Umwandlung von ND_4Br . II.

Das piezoelektrische Studium.

Von

A. Smits und P. G. Meerman.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 21. 2. 41.)

Weil schon gefunden worden war, daß die zwei kubischen Zustände von ND_4Br , die oberhalb $-58^\circ C$ bzw. unterhalb $-114^\circ C$ stabil auftreten, röntgenographisch vollkommen identisch sind, drängte sich die Vermutung auf, daß es sich hier in der Tat um eine retrograde Umwandlung handele. — Um aber mit Sicherheit darüber entscheiden zu können, war es notwendig noch zu untersuchen, ob vielleicht einer dieser zwei Zustände piezoelektrisch ist.

Die Messungen, die im Prinzip nach der Methode von GIEBE und SCHEIBE mit einer neukonstruierten Apparatur ausgeführt wurden, ergaben als Resultat, daß, ab Zimmertemperatur bis zu der Temperatur der flüssigen Luft, nicht der geringste piezoelektrische Effekt aufgefunden werden konnte. — Hieraus folgt, daß die zwei röntgenographisch identischen regulären Zustände auch piezoelektrisch keinen Unterschied aufweisen. — Dieses Ergebnis ist sehr wichtig, weil jetzt feststeht, daß die zwei regulären Modifikationen so weitgehend identisch sind, daß sie phasentheoretisch zu demselben Phasengebiet und nach der Komplexitätstheorie näher präzisiert, zu demselben Mischkristallgebiet gehören müssen.

Es folgt hieraus, daß die Linie für das innere Gleichgewicht in der regulären Phase, nach einer Unterbrechung, wieder zu demselben regulären Mischkristallgebiet zurückkehrt, und das besagt, daß sich hier in der Tat die Erscheinung der retrograden Umwandlung erweisen läßt.

Das nächste Studium wird darauf gerichtet sein müssen, das Wesen der Pseudokomponenten, die feine Isomerieverschiedenheiten besitzen müssen, kennenzulernen.

1. Einleitung.

Die genauen statischen dilatometrischen Untersuchungen der zwei Tieftemperaturumwandlungen von ND_4Br und die Röntgenuntersuchungen der hier auftretenden Modifikationen haben unter anderem zu dem Resultat geführt, daß die höchste dieser Umwandlungen, die bei etwa $-58^\circ C$ stattfindet und ein Hysteresegebiet von $-58'5''$ bis zu $-58'35''$ zeigt, eine Umwandlung ist, bei der unter Wärmeaufnahme das Molekularvolumen abnimmt und die tetragonale Modifikation sich in Übereinstimmung mit den von CLUSIUS¹⁾ er-

¹⁾ CLUSIUS, KRUIS und SCHANZER, Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938) 24.

haltenen Beobachtungen in eine kubische Modifikation mit $CsCl$ -Kristallstruktur umwandelt.

Die niedrigste Umwandlung, die in der Umgebung von $-110^{\circ}C$ stattfindet und ein sehr großes Hysteresegebiet von -114° bis zu -105° zeigt, ist eine Umwandlung, bei der unter Wärmeaufnahme das Molekularvolumen im Gegensatz zu dem bei $-58^{\circ}C$ zunimmt. CLUSIUS fand mittels des Polarisationsmikroskopes, daß die unterhalb -105° auftretende Modifikation wieder regulär ist, und weil es vom theoretischen Standpunkt sehr wichtig war zu wissen, ob die zwei kubischen Zustände, die oberhalb $-58^{\circ}C$ bzw. unterhalb -114° auftreten, wirklich röntgenographisch identisch sind, wurden bei verschiedenen Temperaturen Röntgenaufnahmen gemacht. Das Resultat war, daß beide Zustände in der Tat röntgenographisch vollkommen identisch sind¹⁾.

Es ist indessen dabei zu betonen, daß bei der heterogenen Umwandlung des NH_4Cl die Kristallstruktur ebenfalls dieselbe bleibt, die Gitterkonstanten jedoch einen Sprung zeigen. Das Gitter erleidet also doch eine gewisse kleine Änderung, aber das ist nicht das einzige. Denn HETTICH²⁾ konstatierte, daß die unterhalb -30.8° auftretende Modifikation piezoelektrisch ist und die oberhalb -30.5° auftretende nicht, was auf das Bestehen von einem anderen feinen Unterschied hinweist. Weil wir nun gefunden haben, daß die zwei kubischen Zustände oberhalb -58° und unterhalb -114° röntgenographisch vollkommen identisch sind, blieb hier noch zu untersuchen, ob vielleicht einer dieser zwei Zustände piezoelektrisch ist.

2. Die Untersuchungsmethode.

Weil unser Präparat aus verhältnismäßig kleinen Kristallen bestand, wurde die Methode von GIEBE und SCHEIBE³⁾ gewählt. Wie bekannt, braucht man bei dieser Methode keine Maßregeln zu treffen für die Lage der Kristalle bezüglich des elektrischen Feldes, weil es doch immer genug Kristalle geben wird, welche eine günstige Lage besitzen. Im Prinzip kommt diese Methode darauf hinaus, daß ein Sender, der einen regulierbaren Kondensator und einen damit parallel geschalteten kleinen Kondensator enthält, in einem Schwingungskreis elektrische Schwingungen von der Frequenz 10^6 bis 10^7 Hz produziert.

¹⁾ Z. physik. Chem. (B) 41 (1938) 215. ²⁾ HETTICH, Z. physik. Chem. (A) 168 (1934) 353. ³⁾ GIEBE und SCHEIBE, Z. Physik 33 (1925) 760.

Zwischen den Platten des kleinen Kondensators befindet sich die zu untersuchende kristallinische Substanz. Durch Drehung des regulierbaren Kondensators läßt sich die Frequenz des Senders ändern. In der Nähe der Resonanzfrequenz eines piezoelektrischen Kristalles fängt dieser an, mit seiner eigenen elastischen Frequenz mitzuschwingen. Die Wechselwirkung zwischen eigener Frequenz und Senderfrequenz gibt der Lautsprecher als ein Geräusch wieder. Die Empfindlichkeit dieser Methode ist durch Verbesserungen technischer Art in der letzten Zeit stark gestiegen, und in erster Linie sind hier die Arbeiten von HETTICH und Mitarbeitern¹⁾ zu nennen.

Unser Schema wurde von dem Chef-Mechaniker unseres Laboratoriums J. PATER und nach Besprechung mit dem physikalischen Laboratorium der N. V. Philips Glühlampenfabriken in Eindhoven ausgeführt²⁾. Unser Schema in der definitiven Form ist folgendermaßen zusammengestellt.

3. Die Apparatur.

Der Oszillator stimmt mit dem von GREENWOOD überein, und der Verstärker ist, wie Abb. 1 zeigt, mit drei Röhren vom Typus EF 9, die an Wechselstrom angeschlossen sind³⁾, ausgestattet. Weil diese Rohre wegen der großen „Steilheit“ im Oszillator weniger gut anwendbar war, wurden hier andere uns zur Verfügung stehende Typen versucht. Die besten Resultate wurden mit der Gleichstromröhre B 405 der Philipsfabriken erreicht. Anfänglich wurde auch die negative Gitterspannung durch den Anodenspannungsapparat geliefert. Als an einer Stelle eine Gitterbatterie benutzt wurde, stellte sich heraus, daß jetzt das Eigengeräusch des Verstärkers stark vermindert war. Weil es selbstverständlich notwendig ist, das Intensitätsverhältnis zwischen dem Effekt und der durch äußere Felder verursachten Störung möglichst groß zu machen, wurde der Apparat in Metallkästchen eingebaut.

Es wurden drei solche geerdete Kästchen benutzt. Das erste enthielt den Oszillator und Kopplungstransformator, das zweite den

¹⁾ HETTICH und Mitarbeiter, Z. Physik **50** (1928) 249; **65** (1930) 506; **76** (1932) 688. Naturwiss. **21** (1933) 467. Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 353.

²⁾ Wir ergreifen die Gelegenheit, dem obengenannten Laboratorium dafür unseren herzlichen Dank auszusprechen. Zu gleicher Zeit danken wir auch Herrn Professor Dr. A. MEISSNER vom Forschungslaboratorium der A.E.G. und Herrn Dr. A. HETTICH für die gegebenen Informationen betreffs eines Schemas, wonach ein Apparat zur Bestimmung des piezoelektrischen Effekts von der A.E.G. in den Handel gebracht ist. ³⁾ G. GREENWOOD, Z. Kristallogr. (A) **91** (1935) 235.

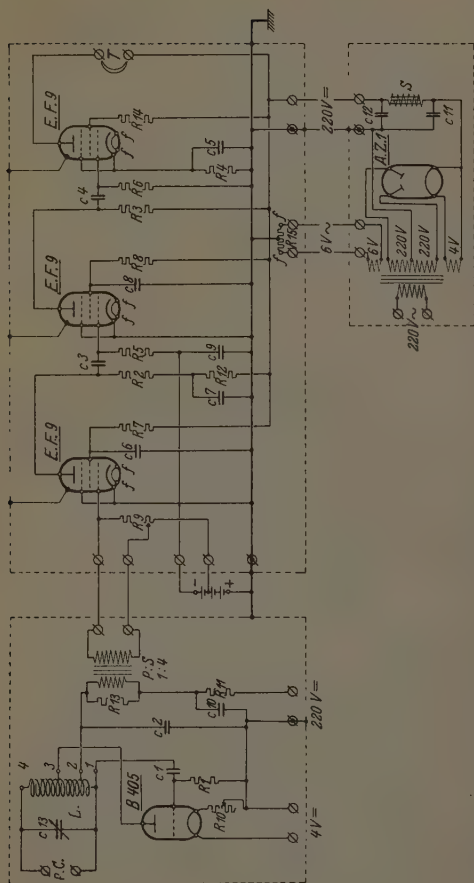


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung des piezoelektrischen Effekts nach der Methode von GIEBE und SCHWEIBE. $C_1 = 200 \mu\text{F}$. $C_2 = 5000 \mu\text{F}$. $C_{3,4} = 500 \mu\text{F}$. $C_{5,6,7,8,9} = 0.5 \mu\text{F}$. $C_{10} = 3 \mu\text{F}$. $C_{11,12} = \text{elektrolytisch } 32 \mu\text{F}$. $C_{13} = \text{variabel } 250 \mu\text{F}$. $f = \text{Heizdraht}$. $L = \text{Spule}$, Durchmesser 80 mm, hoch 120 mm. 1-2: 20 Windungen. 2-3: 10 Windungen. 3-4: 30 Windungen. Drahtdurchmesser 1.2 mm. P.C. = Piezokondensator. (Siehe Abb. 2.) $R_{1,3,6} = 1 \text{ M}\Omega$. $R_{2,12} = 100000 \Omega$. $R_3 = 200000 \Omega$. $R_4 = 5000 \Omega$. $R_{7,8,14} = 750000 \Omega$. $R_9 = \text{variabel } 200000 \Omega$. $R_{10} = \text{variabel } 30 \Omega$. $R_{11,13} = 10000 \Omega$. $R_{16} = 50 \Omega$. $S = \text{Drosselspule } 60 \text{ mA} \sim 10 \text{ H}$. $T = \text{Telephon } (4000 \Omega)$ oder Lautsprecher.

Verstärker und das dritte den Anoden- und Heizspannungsapparat. Alle Kästchen waren mittels Gummi isoliert aufgestellt. Es hat uns viel Mühe gekostet die Störungen (Eigentön des Verstärkers, Krachen beim Drehen der Knöpfe der regulierbaren Teile) aufzuheben. Der regulierbare Kondensator gab in dieser Hinsicht anfangs Schwierigkeiten, aber schließlich gelang es durch Lötten von einer Kontaktfeder an die Achse, die Störung auf ein Minimum zu reduzieren.

Der Kondensator P , der zwischen seinen Platten die Kristalle enthält, ist in der Abb. 2 angegeben. Dieser Kondensator ist aus Jenaer Normalglas mit Pt -Platten angefertigt, und die Pt -Drähte x sind eingeschmolzen. Bei der viereckigen Form der Kondensatorplatten kann der Zwischenraum durch Schütteln leicht mit trocknen Kristallen ausgefüllt werden. Das Rohr des Kondensators wird mittels eines Gummistöpsels abgeschlossen. Zur Prüfung des Apparates wurde der Kondensator nacheinander mit $K-Na$ -Tartrat, mit Rohrzucker und mit Na -Chloratkristallen von etwa 3 mm Durchmesser gefüllt. Beim Drehen des Kondensatorknopfes wurde mit dem Lautsprecher bei $K-Na$ -Tartrat ein sehr starker Effekt erhalten; bei Rohrzucker ebenfalls ein sehr deutlicher Effekt und bei Na -Chlorat, das von HETTICH und STEINMETZ als Standardsubstanz empfohlen wurde, gaben Kristalle von 1 bis 2 mm Durchmesser einen Effekt, der sogar in einem großen Hörsaal recht deutlich zu demonstrieren war.

Es stellt sich bei diesen orientierenden Versuchen heraus, daß es notwendig ist, trockene Kristalle zu verwenden, weil sonst der Effekt durch Zusammenkleben der Kristalle verschwindet oder stark geschwächt wird.

4. Die definitiven Messungen.

Um das Deuteroammoniumbromid (ND_4Br) bei verschiedenen Temperaturen auf einen eventuellen piezoelektrischen Effekt zu untersuchen, wurde ein sehr reines Präparat benutzt, das schon dilatometrisch studiert worden war. Weil aber die Substanz sehr fein kristallisiert war und deshalb mit diesem Präparat keine erfolgreichen

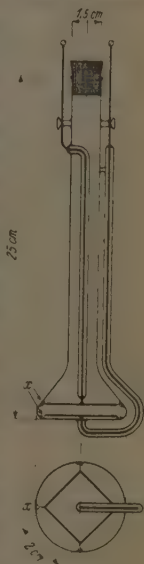


Abb. 2.

Messungen zu erwarten waren, wurde versucht, durch sehr langsame Verdampfung einer Lösung von ND_4Br in D_2O im Vakuum, genügend große Kristalle zu erhalten. Der dazu benutzte Apparat enthielt zwei Gefäße. In das eine wurde die Lösung gebracht, während das andere, nach hoher Evakuierung, mittels eines Gemisches von Eis und Ammoniumnitrat abgekühlt wurde. Nach einer Destillation, die 2 Monate dauerte, hatte sich eine genügende Menge Kristalle von 1 cm Länge und ungefähr 0.3 mm Durchmesser gebildet, welche im Hochvakuum über P_2O_5 stark getrocknet wurden. Um ganz sicher zu gehen, wurden NH_4Cl -Kristalle von derselben Größe als die ND_4Br -Kristalle auf ihren piezoelektrischen Effekt untersucht. Es stellte sich heraus, daß bei Abkühlung unterhalb -30° ein deutlicher Effekt auftrat. Auf Grund dieses Resultates ließ sich also entscheiden, daß, wenn die ND_4Br -Kristalle zu einer piezoelektrischen Klasse gehören, diese Kristalle ebenfalls einen deutlichen Effekt würden zeigen müssen. Bei den entscheidenden Versuchen aber stellte sich heraus, daß, von Zimmertemperatur bis zu der Temperatur der flüssigen Luft, nicht der geringste piezoelektrische Effekt aufgefunden werden konnte¹⁾. Die tetragonale Zwischenphase war also nicht piezoelektrisch, was nach Analogie mit NH_4Br zu erwarten war. Das interessanteste war aber die Tatsache, daß auch die niedrigste kubische Phase keinen Effekt zeigte.

5. Die Folgerungen.

Das Resultat dieser Messungen ist also, daß die zwei röntgenographisch identischen Zustände auch piezoelektrisch keinen Unterschied zeigen.

Dieses experimentelle Ergebnis ist sehr wichtig, weil hieraus folgt, daß dieselbe reguläre Phase nach ihrer Umwandlung in eine tetragonale Phase bei einer anderen Temperatur zum zweitenmal wieder stabil auftritt. Hieraus geht weiter hervor, daß das Vorzeichen der Umwandlungswärme sich ändert.

Die Möglichkeit des Auftretens einer solchen Erscheinung, die eine retrograde Umwandlung genannt wurde, war vor 30 Jahren mittels der Komplexitätsbetrachtungen thermodynamisch abgeleitet²⁾.

¹⁾ Bei diesen Messungen trat die Wichtigkeit von kurzen Verbindungsschnüren zwischen dem Kondensator P und dem Oszillator zutage. ²⁾ Chem. Weekbl. 7 (1910) 1.

Die Bedingungen wurden vor kurzem in dieser Zeitschrift noch etwas ausführlicher thermodynamisch diskutiert¹⁾, nachdem die an ND_4Br erhaltenen Resultate des dilatometrischen Studiums gezeigt hatten, daß es sich bei diesem Stoff wahrscheinlich um eine retrograde Umwandlung handelt²⁾. Jetzt hat sich herausgestellt, daß die neu erhaltenen Resultate in der Tat auf eine retrograde Umwandlung hinweisen. Es ist erwünscht, diesen Fall an Hand der Abb. 2 der zitierten Abhandlung³⁾, welche Abbildung hier als Abb. 3 wieder gegeben ist, etwas näher zu betrachten.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Pseudokomponenten X und Y , die im festen Zustand beschränkt mischbar sind, feine Isomerie- oder Konfigurationsverschiedenheiten aufweisen müssen, weshalb die feste Pseudokomponente X und die X -reichen Mischkristalle eine tetragonale Kristallstruktur haben, während die feste Pseudokomponente Y und die Y -reichen Mischkristalle eine kubische Kristallstruktur besitzen. Nun ist weiter aus dieser Figur ersichtlich, daß die Mischkristalle rechts von der Linie op kubisch sind, so daß die inneren Gleichgewichtslinien S'_2S_2 und $S''_2S'''_2$ beide in demselben kubischen Mischkristallgebiet gelegen sind. Dieses ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die erste reguläre im inneren Gleichgewicht sich befindende Modifikation entlang S'_2S_2 und die zweite, entlang $S''_2S'''_2$, nicht nur röntgenographisch identisch sind, sondern auch in piezoelektrischer Hinsicht keinen Unterschied aufweisen. Doch sind die Zustände entlang S'_2S_1 und $S''_2S'''_2$, obwohl sie zu demselben Phasengebiet gehören, physikalisch nicht vollkommen identisch.

Die Lage der inneren Gleichgewichtszustände ist nämlich verschieden und ebenfalls ihre Änderung mit der Temperatur, was, wie in der vorigen Abhandlung gezeigt wurde, mit einer Änderung des Vorzeichens der Reaktionswärme q_R zusammenhängt.

Die Komplexitätstheorie führte auf thermodynamischem Wege zur Voraussagung des Vorkommens retrograder Umwandlungen, und

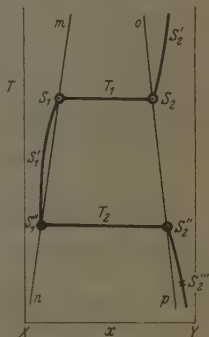


Abb. 3.

¹⁾ Z. physik. Chem. (B) 41 (1938) 441.

²⁾ Z. physik. Chem. (B) 41 (1938) 215.

³⁾ Z. physik. Chem. (B) 41 (1938) 445.

jetzt läßt sich auf Grund der erhaltenen experimentellen Tatsachen schließen, daß ND_4Br höchstwahrscheinlich einen solchen Fall darstellt¹⁾.

Weil dieser Fall noch andere interessante Fragen veranlaßt, die hier noch nicht besprochen wurden, werden diese in der nächsten Abhandlung behandelt werden.

Die Erscheinung der retrograden Umwandlung ist dann damit thermodynamisch genügend beleuchtet. Die folgenden Schritte müssen darauf gerichtet sein, das Wesen der Pseudokomponenten, die Konfigurationsverschiedenheiten besitzen müssen, näher kennenzulernen.

¹⁾ Der piezoelektrische Effekt tritt auf bei Symmetrieklassen, die kein Zentrum besitzen. Es gibt nur eine Klasse des regulären Systems, nämlich die pentagonikositetraedrische (Kl. 432), die eine Ausnahme bildet. — Hier gibt es kein Zentrum, aber die Symmetrie ist so hoch, daß der piezoelektrische Effekt ausbleibt. Es ist deshalb der Mühe wert zu untersuchen, ob vielleicht eine der kubischen Strukturen zur Klasse 432 gehört. — Weil die Röntgenaufnahmen immer zu einer Struktur mit einem Symmetriezentrum führen, muß hier eine andere Untersuchungsmethode angewandt werden, nämlich das Studium des RAMAN-Spektrums und des Ultrarotabsorptionsspektrums. Wir hoffen, das Resultat bald mitteilen zu können.

Amsterdam, Laboratorium f. allg. u. anorganische Chemie der Universität.

12. Februar 1941.

Die Stelle der „Fehlorderungen“ in dem Gebiet der Komplexitätserscheinungen.

Von

A. Smits.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 21. 12. 40.)

Es wird darauf hingewiesen, daß einige von SCHOTTKY gegebenen Betrachtungen mit dem von mir eingeführten Begriff des inneren Gleichgewichts in engstem Zusammenhang stehen. Weiter wird gezeigt, daß die Fehlorderungen im Grenzgebiet der Komplexitätserscheinungen liegen. Innerhalb dieses Grenzgebietes liegen die feineren, tiefer gehenden Komplexitätserscheinungen, die nur durch das thermodynamische Studium, in dem weitesten Sinne, kombiniert mit dem Studium des RAMAN-Spektrums und der Ultrarotabsorption, aufgeklärt werden können.

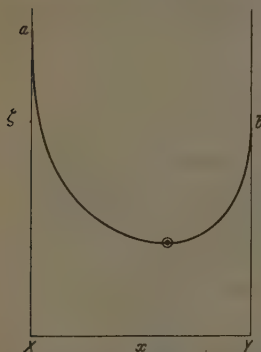
Wie bekannt, ist bei den Komplexitätsbetrachtungen im Jahre 1910 der Begriff inneres Gleichgewicht eingeführt worden, speziell für das homogene Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Molekülarten eines einfachen Stoffes¹⁾. Im Jahre 1929, also fast 20 Jahre später, hat SCHOTTKY denselben Begriff auf Fälle angewandt, die als Erscheinungen ganz anderer Art aufgefaßt wurden. Im folgenden möchte ich zeigen, daß die von SCHOTTKY eingeführten Begriffe mit meinen früheren Untersuchungen und Betrachtungen in engstem Zusammenhang stehen, so daß ein Zurückgreifen auf diese Arbeiten wohl berechtigt gewesen wäre.

Es sind zwar schon vor 1910 Gleichgewichte studiert worden, die man innere Gleichgewichte hätte nennen können. Daß man dieses nicht tat, ist jedoch sehr wohl zu begreifen, weil erst die Komplexitätsbetrachtungen die Einführung dieses Begriffes notwendig machten.

Das läßt sich leicht auf folgende Weise einsehen. Wenn das Pseudosystem eines sogenannten einfachen Stoffes binär ist, so ist die Lage des inneren Gleichgewichtes bei einem gegebenen Druck und bei einer gegebenen Temperatur durch den Minimumpunkt der $(\zeta, x)_{PT}$ -Kurve gegeben²⁾ wie in der beistehenden Abbildung, für den

¹⁾ Chem. Weekblad 7 (1910) 78, 155. ²⁾ Es ist hier die Bezeichnungsweise von GIBBS und VAN DER WAALS benutzt.

Fall, daß die zwei Pseudokomponenten im flüssigen oder festen Zustande in allen Verhältnissen homogen mischbar sind, gezeichnet worden ist. Ist das Pseudosystem ternär, so liegt es im Minimumpunkt der ternären ζ, x -Oberfläche usw.



Der Unterschied zwischen einem gewöhnlichen Gleichgewicht und einem inneren Gleichgewicht liegt nun nach den Komplexitätsbetrachtungen darin, daß die Lage des inneren Gleichgewichtes bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck von der Natur bestimmt ist, und nicht durch Hinzufügung der Pseudokomponente X oder Y verschoben werden kann. Durch die inneren Umsetzungen $X \rightleftharpoons Y$ bleibt nämlich die Lage des betrachteten Gleichgewichtes unverändert. Nur durch Änderung der Temperatur bzw. des Druckes

läßt sich das innere Gleichgewicht verschieben. Um diesen Unterschied deutlich zu betonen, habe ich den Begriff inneres Gleichgewicht eingeführt. Wenn die Geschwindigkeit der Einstellung des inneren Gleichgewichtes relativ gering ist, so kann man durch verschiedene Manipulationen vorübergehend wohl Zustände mit einer größeren Konzentration an X bzw. Y bekommen, aber diese Zustände sind dann nichtinnere Gleichgewichtszustände, oder, wie ich in meinen Büchern auseinandersetzte, gestörte Zustände¹⁾.

Es ist in der letzten Zeit viel über Fehlorderungen geschrieben, und es ist nun wichtig zu untersuchen, inwieweit diese Fehlorderungen zu den Komplexitätserscheinungen gehören. In Zusammenhang mit dieser Frage sei nun zuerst auf die folgende Äußerung von SCHOTTKY hingewiesen. Er schreibt: „Allmählich hat sich jedoch die Erkenntnis durchgesetzt, daß in jedem Kristall, auch wenn es aus einem reinen Stoff oder einer festen chemischen Verbindung besteht, im thermischen Gleichgewicht ein gewisser Grad von Unordnung in der Be-

¹⁾ In meinem ersten Buch „Die Theorie der Allotropie“ 1922 habe ich im die elektromotorischen Gleichgewichte behandelnden Teil die Komplexitätsbetrachtungen auf die inneren Gleichgewichte in Metallen und Nichtmetallen (Isolatoren) angewandt, welche Betrachtungen schon 1910 veröffentlicht wurden.

setzung der Gitterpunkte herrschen muß, und zwar desto stärker, je höher die Temperatur ist.“

Obwohl SCHOTTKY in derselben Abhandlung weiter vorwiegend über Mischkristalle binärer Systeme spricht, so sind seine Bemerkungen auf S. 39 „Die entsprechende statistische Behandlung des Gleichgewichtes verschiedener innerer Molekularzustände eines Kristalls usw.“, und das auf S. 45 behandelte „Innere Gleichgewicht der Fehlstellenkonzentrationen“ auffallend anschließend an meine Betrachtungen der Komplexität sogenannter einfachen reinen Substanzen, während umgekehrt die Komplexitätserscheinungen, welche z. B. auf Polymerie und Isomerie beruhen, nicht in den SCHOTTKYSchen Betrachtungen enthalten sind. Der Grund dieses Umstandes liegt darin, daß die Komplexitätsbetrachtungen einen allgemeinen Charakter besitzen.

Die hier folgende kurze Abhandlung beabsichtigt die Brücke zwischen den Fehlorderungserscheinungen und den Komplexitätserscheinungen zu schlagen und auf diese Weise ein Mißverständnis zu beseitigen.

Die Fehlorderungserscheinungen lassen sich in verschiedene Gruppen einteilen, wovon die wichtigsten, meiner Ansicht nach, die folgenden sind.

A₁. Fehlorderungen, die durch Störstellen oder Leerstellen eines übrigens vollkommenen Raumgitters hervorgerufen werden, und welche zur Aufhebung keinerlei chemischer oder physikalischer, sondern nur mechanischer Umsetzungen bedürfen. (Ein Beispiel liefert vielleicht das ZnO , das von FRICKE und auch von HÜTTIG eingehend untersucht ist¹⁾).

A₂. Fehlorderungen, die durch Fehler in der Ordnung, d. h. in der gegenseitigen Lage der verschiedenen Atome einer Verbindung oder einer binären Mischung entstanden sind. Ein schönes Beispiel hierfür haben wir in dem von KETELAAR²⁾ studierten Stoff Ag_2HgJ_4 und in der von BRAGG und WILLIAMS³⁾ studierten Übergängen in den Legierungen $Cu + Zn$, $Cu + Au$.

B. Fehlorderungen die auf eine erzwungene Änderung der normalen Zusammensetzung bezüglich der Komponenten einer Verbindung beruhen.

¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. **214** (1933) 177; **230** (1937) 366; **211** (1933) 368.

²⁾ KETELAAR, Z. Kristallogr. **80** (1931) 190.

³⁾ BRAGG und WILLIAMS, Proc. Roy. Soc. London A **145** (1934) 699; **151** (1935) 540. Siehe auch F. C. NIX und W. SHOCKLEY, Rev. mod. Physics **10** (1938) 1.

Ein interessantes Beispiel für diesen Fall finden wir in den von POHL¹⁾ an $NaCl$ studierten Erscheinungen, wobei bedeutende Konzentrationszunahmen an Na -Atomen konstatiert wurden.

In diesem Fall hat man sicherlich mit Umsetzungen zu tun, die aus Elektronenübergängen bestehen.

Die Fälle dieser Gruppe sind, weil sie sich auf einer festen Phase eines sogenannten einfachen Stoffes beziehen, direkt mit den gestörten inneren elektromotorischen Gleichgewichten zu vergleichen, die zu den Polarisationserscheinungen führen und in meinem ersten Buch (1921) ausführlich für Metalle und Nichtmetalle (Isolatoren) besprochen worden sind. Es folgt hieraus, daß die Fehlordnungen B unbedingt zu den Komplexitätserscheinungen gehören. Hier muß noch bemerkt werden, daß es nicht unmöglich erscheint, daß man beim tieferen Studium zu dem Schluß geführt wird, daß Fälle, die unter A_2 geordnet sind, ebenfalls zu den Komplexitätserscheinungen zu rechnen sind. Wenn z. B. bei den Fehlordnungen A_2 verschiedene Ordnungen nebeneinander vorkommen, wie bei Ag_2HgJ_4 , so kann man von einer Stellungskomplexität reden, wobei dann die Zustände mit zwei verschiedenen Gittern als die Stellungspseudokomponenten des Systems zu betrachten sind²⁾.

Wenn wir die Komplexität in ihrer Gesamtheit überblicken, so wird es deutlich, daß die Fehlordnungen im Grenzgebiet der Komplexitätserscheinungen liegen, in dem Sinne, daß die hier genannte Gruppe A_1 sich außerhalb dieses Gebietes befinden muß.

Innerhalb des Grenzgebietes liegen die feineren, tiefergehenden Komplexitätserscheinungen, wovon es prinzipiell ausgeschlossen ist, daß die Röntgenanalyse uns etwas darüber würde lehren können, weil im Falle einer solchen Komplexität alle Größen, aus den Röntgenaufnahmen berechnet, mittlere Werte sind von Größen, die untereinander stark verschieden sein können.

Man ist sich im allgemeinen dieser Sachlage nicht bewußt, und man denkt, daß die Struktur des festen Zustandes vollständig mittels Röntgenanalyse entdeckt werden kann. Das ist aber ein großer Irrtum, und darum ist in meinem Laboratorium schon vor einigen Jahren angefangen mit dem Studium des RAMAN-Effektes und in der

¹⁾ Vgl. Proc. physic. Soc. 49 (1937), Nr. 274, 3 und 36. Physik. Z. 39 (1938) 36.

²⁾ Hierbei muß noch bemerkt werden, daß es nicht absolut notwendig ist, daß die reine Pseudokomponenten eine reelle physikalische Bedeutung haben.

letzten Zeit auch mit dem Studium der Ultrarotabsorption, weil man auf diese Weise wichtige Aussagen über, was ich nennen will, die Feinstruktur der Aggregatzustände erhalten kann.

Um jedem Mißverständnis vorzubeugen, will ich an dieser Stelle daran erinnern, daß die feinere Komplexität dadurch verursacht sein kann, daß in einer Phase eines sogenannten einfachen Stoffes, verschiedene Molekülarten (bzw. Atomarten) nebeneinander vorkommen. In diesem Fall hat man mit einer Molekularkomplexität (bzw. Atomkomplexität) zu tun. Es kann aber auch sein, daß die Komplexität ihren Grund findet in dem Nebeneinandervorkommen von Atomen, Ionen und Elektronen in einer solchen Phase. In diesem Fall würde man von einer Atom-, Ionen- und Elektronenkomplexität sprechen können. Im Fall einer Molekular- (bzw. Atom-)komplexität besteht jede feste Phase aus Mischkristallen, die bei unärem Verhalten in innerem Gleichgewicht verkehren und ein Molekül- (bzw. Atom-)gitter besitzen. Bei einer Atom-, Ionen- und Elektronenkomplexität bestehen die festen Phasen aus Mischkristallen mit meistens einem Ionen- oder Metallgitter.

Was die Atomkomplexität anbelangt, sei noch bemerkt, daß diese, wie ich schon früher betonte¹⁾, in Differenzen in dem inneren Bau der Atome ihren Grund finden kann. Wie KETELAAR bemerkte, ist dieses bei der Elektronenisomerie der seltenen Erden der Fall²⁾. Im Zusammenhang hiermit sei noch die Komplexität des Eisens erwähnt, welche einen kontinuierlichen Übergang von α - in β -Fe veranlaßt, was dem Umstand zugeschrieben werden muß, daß die WEISSschen Blöcke oder Atomkomplexe (polymere), deren magnetische Momente gleichgerichtet sind, in Atome dissoziieren, die sich unabhängig voneinander verhalten. Was nun die Übergänge $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ anbelangt, so werden diese, meiner Ansicht nach, auch einer Elektronenisomerie zugeschrieben werden müssen, wodurch Änderungen in der magnetischen Suszeptibilität verursacht werden³⁾.

Weil es keinesfalls notwendig ist, hier Gitterfehler als einzige Komplexitätsmöglichkeit zu sehen, wie MEYERING⁴⁾ in seiner sehr verdienstlichen Übersicht tat, so wird auch seine Beschwerde hinfällig, daß wegen der geringen Maße dieser Abweichungen, die Anwendung

¹⁾ Ber. Verh. Sachs. Akad. Wiss. Leipzig LXXV 58 (1923). ²⁾ Diss. Amsterdam 1933. Z. Kristallogr. 87 (1934) 436. Siehe auch AHLBERG und FREED, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 431. ³⁾ Siehe auch S. GOUDSMIT, Phys. Rev. 81 (1928) 946. ⁴⁾ MEYERING, Chem. Weekbl. 37 (1940) 57.

der Theorie der Komplexität nur formelle Bedeutung ohne praktische Konsequenzen haben würde.

So sind wir wieder nach einem Intermezzo zu den Fehlorderungen zurückgekehrt, von denen gesagt werden kann, daß sie bei Systemen von zwei und mehr Komponenten als eine allgemein vorkommende Erscheinung zu betrachten ist, die speziell bei Stoffen mit Ionengitter von besonderer Bedeutung ist.

Ohne Zweifel wird diese Erscheinung auch bei den sogenannten einfachen Stoffen vorkommen, aber zu einer Stellungskomplexität mit derartigen typischen Erscheinungen, wie sie bei der Feinstrukturkomplexität auftreten, können diese Fehlorderungen prinzipiell nur dann führen, wenn der Fehlorderungsgrad relativ groß werden kann, was nur möglich sein wird, wenn die nebeneinander auftretenden Gitterzustände eine physikalische Bedeutung besitzen.

Meiner Ansicht nach wird aber eine Fehlordnung, welcher Art auch, in einem genügend flüchtigem Stoff, bei partieller Abdestillation höchstens zu relativ sehr kleinen Dampfdruck- und Schmelzpunktänderungen führen können, und niemals von der Größenordnung, wie sie von uns gefunden sind¹⁾. Natürlich wird ein sogenannter einfacher Stoff neben der Feinstrukturkomplexität auch die grobere Fehlordnungskomplexität besitzen können, aber die gefundenen Dampfdrucke und Schmelzpunktanomalien usw. sowie die RAMAN-Spektren erweisen uns die Feinstrukturkomplexität²⁾.

1) Die Theorie der Komplexität und der Allotropie.

2) Wie schon bemerkt wurde, kann von der Ultrarotabsorption dasselbe gesagt werden. Von diesen physikalischen Eigenschaften studiert man erstens, wenn möglich, die Dampfdruckanomalien, weil diese sehr überzeugend sind und oft wichtige Schlüsse betreffs des Pseudosystems ermöglichen. Es leuchtet aber ein, daß, wenn die Flüchtigkeit in dem für das Experiment zugänglichen Temperaturgebiet zu gering ist, auch bei starken Störungen des inneren Gleichgewichtes die Dampfdruckänderungen innerhalb des Beobachtungsfehlers liegen werden. In diesem Fall studiert man andere physikalische Größen, die für eine Änderung des inneren Zustandes eine genügende Empfindlichkeit besitzen.

Ein Cadmium – Wismut-Oxyd mit unvollständigem Sauerstoffgitter.

Von

Lars Gunnar Sillén und Birgit Sillén.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 16. 2. 41.)

Aus rasch abgekühlten Schmelzen von CdO und Bi_2O_3 wurde eine raumzentriert kubische Phase erhalten, deren Zelle $8 Cd_{1-x} Bi_{2-1x} O_{3-x}$ enthält. Sie ist beständig bei x -Werten zwischen etwa 0.16 und 0.27; die genaue Ermittlung der Grenzen wird durch Seigerung erschwert. Dichte- und Röntgenmessungen beweisen, daß Leerstellen im Sauerstoffgitter auftreten, während das Metallgitter anscheinend vollständig ist.

Von zwei möglichen Anordnungen der Sauerstoffatome wird aus mehreren Gründen die eine vorgezogen.

Im Frühjahr 1939 hat einer von uns zusammen mit Herrn B. AURIVILLIUS gezeigt, daß in jedem der Systeme $SrO - Bi_2O_3$ und $PbO - Bi_2O_3$ eine Phase veränderlicher Zusammensetzung auftritt, in der merkwürdigerweise das Sauerstoffgitter eine erhebliche Zahl von Lücken aufweist, während das Metallgitter immer vollständig zu sein scheint¹⁾. ZINTL und CROATTO²⁾ haben ein ähnliches Verhalten bei Mischkristallen von La_2O_3 und CeO_2 nachgewiesen. Als viertes Beispiel eines unvollständigen Sauerstoffgitters können wir jetzt über eine Phase im System $CdO - Bi_2O_3$ berichten.

Zellendimensionen und Zusammensetzung.

Eine Reihe von eingewogenen Mischungen von CdO und Bi_2O_3 wurden in Silbertiegeln bei $900^\circ C$ geschmolzen. Nach einiger Zeit wurde jede Schmelze auf ein kaltes Kupferblech ausgegossen, die erstarrte Masse gepulvert und Pulveraufnahmen gemacht. Mit steigendem Cadmiumgehalt der Schmelzen wurden die folgenden Phasen nacheinander beobachtet: 1. $\alpha-Bi_2O_3$; 2. eine Phase, die sehr einfache Pulveraufnahmen gab, aber nicht weiter untersucht wurde; 3. eine Phase veränderlicher Zusammensetzung mit dem Beugungsbild eines raumzentriert kubischen Gitters mit der Kante $a' \approx 4.25 \text{ \AA}$; 4. reines CdO , das bekanntlich dieselbe Struktur wie Kochsalz besitzt.

¹⁾ L. G. SILLÉN und B. AURIVILLIUS, Naturwiss. 27. 388 und Z. Kristallogr. 101 (1939) 483. ²⁾ E. ZINTL und U. CROATTO, Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939) 79.

Die dritte Phase war homogen, wenn x , der Bruchteil der Cadmiumatome in der Gesamtzahl der Metallatome, zwischen etwa 0'16 und 0'27 lag. Wenn für fünf Proben die gemessene Kante a' gegen x aufgetragen wurde, bildeten die Punkte offenbar nicht eine Gerade oder eine glatte Kurve. Wir glaubten zuerst, daß die Abweichungen daher stammten, daß etwas Cadmiumoxyd beim Schmelzen verdampft war, so daß der tatsächliche Cadmiumbruch x niedriger war als der aus den eingewogenen Mengen von CdO und Bi_2O_3 berechnete. Genaue Analysen¹⁾ von diesen fünf Proben zeigten aber, daß in drei Proben der x -Werte gemäß Analyse und Einwägung innerhalb der Versuchsfehler (0'003) übereinstimmten, während in den übrigen, die mehrere Stunden lang geschmolzen gewesen waren, die Abweichungen

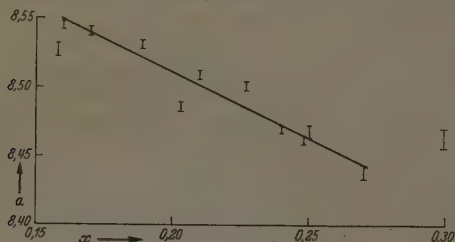


Abb. 1. Zellenkante a von Cadmium-Wismut-Oxyd bei verschiedenen Cadmiumbrüchen x .

0'007 ($x=0'203$ anstatt 0'210) bzw. 0'012 (0'158 anstatt 0'170) betrugen. Diese kleinen Korrekturen der x -Werte konnten das Schaubild $a(x)$ nicht regelmäßiger machen.

Noch sieben Proben wurden hierauf dargestellt, die wir nur einige Minuten geschmolzen hielten, um die Verdampfung von CdO vernachlässigen zu können. Die Zusammensetzung dieser Proben wurde einfach aus den Einwaagen berechnet. Die Würfelkanten a von sämtlichen zwölf Proben sind in Abb. 1 gegen x aufgetragen (um die Lagen der Sauerstoffatome zu beschreiben, muß man, wie unten gezeigt wird, die Kantenlänge verdoppeln zu $a=2a' \approx 8'5 \text{ Å}$). Die Ab-

¹⁾ Die Probe wurde in HCl gelöst und Weinsäure zugefügt. Die Lösung wurde mit $NaOH$ alkalisch gemacht und Cadmium mit 8-Oxychinolin gefällt, während das Wismut in komplexer Form gelöst blieb. Die Cadmiumverbindung wurde abgefiltert, in HCl gelöst, wieder gefällt, gewaschen, getrocknet und gewogen.

weichungen von einer Geraden oder irgendeiner glatten Kurve überschreiten offenbar die Messungsunsicherheit (mit PHRAGMÉN-Kammern) die im Schaubilde durch kurze Linien dargestellt ist.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß beim Erstarren der Schmelzen die Zusammensetzung der ausfallenden Kristalle sich stetig geändert hat, so daß die Proben durch Seigerung inhomogen geworden sind. Die gemessene Würfelkante entspricht dann der häufigsten Zusammensetzung der Probe, die nicht immer mit der mittleren zusammenfällt.

Wir versuchten einige Proben dadurch homogen zu machen, daß wir sie eine Zeitlang bei 500° C hielten. Die Pulveraufnahmen der so behandelten Proben zeigten aber, außer den ursprünglichen Linien, von denen einige jetzt gespalten erschienen, eine große Menge von sehr schwachen Linien. Irgendeine Überstruktur war somit entstanden.

Da es für die Ermittlung der Kristallstruktur gar nicht nötig war, die Abhängigkeit der Zellkante von der Zusammensetzung sehr genau zu kennen, haben wir einfach angenommen, daß das VEGARDSche Gesetz hier gilt. Wir haben also in Abb. 1 (siehe auch Tabelle 2) eine Gerade gezogen, von der die gemessenen Punkte nicht um mehr als 0·02 oder 0·03 Å abweichen. (In der Probe mit $x = 0·30$ war Cd als selbständige Phase zugegen.) Wir glauben, daß diese Gerade eher zu niedrige als zu hohe a -Werte gibt, da die Anzeichen von Inhomogenität — breite Linien und kräftige Hintergrundschwärzung in den Pulveraufnahmen — bei den Proben am stärksten hervortreten, deren a -Werte unter der Geraden fallen.

In Tabelle 1 sind die Pulverlinien von einer Probe mit $x = 0·25$ verzeichnet. Die Kolumne $I_{\text{ber.}}$ enthält einfach die Flächenhäufigkeitszahl p für jede Linie. Linien, die auf eine Überstruktur deuten könnten, erschienen weder bei dieser Probe noch bei anderen Proben, die wir durch schnelle Abkühlung von Schmelzen darstellten.

Tabelle 1. Pulveraufnahmen von Cadmium - Wismut-Oxyd mit 25% Cd. CrK α -Strahlung.

hkl	$\sin^2 \theta$ (ber.)	$\sin^2 \theta$ (beob.)	I (ber.)	I (beob.)
220	0·1460	0·1449	12	st
400	0·2919	0·2911	6	m
422	0·4379	0·4368	24	st
440	0·5839	0·5827	12	m
620	0·7298	0·7287	24	m+
444	0·8758	0·8757	8	s

Atomanordnung.

Die zwei einfachsten der möglichen Bauprinzipien für die fragliche Phase veränderlicher Zusammensetzung sind die folgenden — der Einfachheit halber betrachten wir die kleine Zelle $a' \approx 4.25 \text{ \AA}$:

I. Es gibt immer drei Sauerstoffatome je Zelle. Der Überschuß von Metallatomen über 2 *Me* je Zelle hinaus liegt in Zwischenräumen im Gitter. Die Zelle enthält somit $Cd_{6(x-3)}Bi_{6(1-x)}O_3$.

II. Es gibt immer zwei Metallatome je Zelle. Wenn *Bi* durch *Cd* ersetzt wird, entstehen Leerplätze im Sauerstoffgitter. Der Zelleninhalt ist somit $Cd_{2x}Bi_{2-2x}O_{3-x}$.

Aus den α -Werten berechnet man leicht die Dichte der Phase bei verschiedenen x -Werten unter Annahme des einen oder anderen der obigen Bauprinzipien. In Abb. 2 werden diese berechneten Dichten (d_{3O} und d_{3Me} in Tabelle 2) mit den gemessenen Dichten von drei Proben verglichen. Sowohl die Größe der gemessenen d wie auch die Abnahme von d mit wachsendem x entscheiden zugunsten des Bauprinzipes II. Auch wenn die gemittelte Gerade $\alpha(x)$ in Abb. 1, aus der wir die Dichten berechneten, um den Betrag von 0.03 \AA

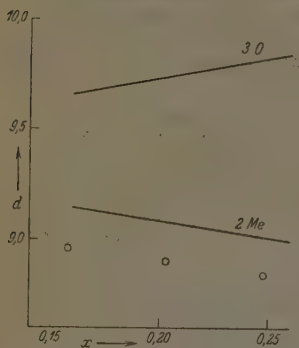


Abb. 2. Dichte von Cadmium-Wismut-Oxyd. Kleine Kreise: gemessene Dichten. Kurven: berechnete Dichten unter Annahme, daß es immer 2 *Me* bzw. 3 *O* je Zelle a'^3 gibt.

unrichtig sein sollten, würden sich die berechneten Dichten nur um 0.10 verschieben, was offenbar nicht die Wahl zwischen I und II beeinflussen kann.

Wir schließen also, daß die Metallionen die Punkte eines raumzentriert kubischen Gitters mit der Kante $a' \approx 4.25 \text{ \AA}$ gerade ausfüllen. Die wahrscheinlichsten Lagen der Sauerstoffionen sind $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}$ (Koordinaten in Bruchteilen von a') und die daraus durch Symmetrioperationen (wie Inversion und Permutation) erhaltenen Punkte. In einem solchen Punkt ist ein Sauerstoffion von einem deformierten Tetraeder von vier Metallionen im Abstände etwa 2.37 \AA umgeben.

d. h. die Koordination ist dieselbe wie in $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ¹⁾ und in verschiedenen Wismutoxyhalogeniden²⁾. Der Abstand $Me-O$ würde auch sehr wohl mit denen in CdO (2'35 Å) und in $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (2'39 Å) übereinstimmen. In jedem anderen Punkte des Gitters würde der Abstand von gewissen Metallatomen kleiner und die Koordination nicht so regelmäßig sein.

Die mittlere Zahl von Sauerstoffatomen je scheinbare Zelle a'^3 ist $3-x$, d. h. 2'73 bis 2'84. Von den zwölf Punkten in der scheinbaren Zelle a'^3 , die mit $\frac{1}{2}0\frac{1}{4}$ gleichwertig sind, können aber auch höchstens drei gleichzeitig von Sauerstoffionen besetzt sein. Wenn zwei Punkte auf derselben Würfelfläche besetzt wären, würde nämlich der Abstand $O-O$ $a',2 \approx 2'12$ Å, also viel zu klein.

Es scheint deshalb natürlich, nach einer Punktage zu suchen, die in drei der betreffenden Punkte je scheinbarer Zelle Sauerstoffionen erlaubt. Im kubischen System gibt es aber keine solche dreizählige Punktage; man muß entweder eine niedrigere, zunächst trigonale, Symmetrie aufsuchen oder auch die Zellkante verdoppeln.

Da im ganzen Homogenitätsgebiet der Phase keine Aufspaltung der Pulverlinien beobachtet wurde, gab es keine Ursache, eine niedrigere Symmetrie anzunehmen. Mit der doppelten Würfelkante $a = 2a'$ kann das Metallgitter durch eine der 16-zähligen Punkttagen $O_h^8(a)$ oder $O_h^{10}(a)$ beschrieben werden. Raumgruppe O_h^8 wurde ausgeschlossen, da sie keine 24-zählige Punktage für die Sauerstoffionen enthält. Mit O_h^{10} können die Sauerstoffatome in zwei verschiedenen Arten angeordnet werden, nämlich in 24(c) oder 24(d). In diesen beiden Punkttagen würde jedes Sauerstoffion von 4 Me (Abstand etwa 2'37 Å) und von 4 O (Abstand etwa 2'60 Å) und ein Metallatom von 6 O umgeben sein, wenn man die Löcher im Sauerstoffgitter vernachlässigt. Diese Koordinationszahlen sind dieselben wie in $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ¹⁾.

In Abb. 3 ist ein Achtel der wirklichen Grundzelle — also eine „scheinbare Zelle“ a'^3 — mit Sauerstoff in 24(c) bzw. 24(d) dargestellt, woraus die Anordnung der Sauerstoffatome um ein Metallatom ersichtlich ist. In 24(c) bilden die Sauerstoffatome zwei voneinander getrennte Dreiecke. In jedem Dreieck berühren sich die

¹⁾ L. G. SILLÉN, Ark. Kemi Min. Geol. (A) 12 (1937) Nr. 18. ²⁾ L. G. SILLÉN, Diss. Stockholm 1940. III. Teil.

Sauerstoffatome (Abstand etwa 2.60 \AA), während der kürzeste Abstand zwischen Sauerstoffionen verschiedener Dreiecke $a'/\sqrt{14}/4 \approx 3.97 \text{ \AA}$ beträgt. Man kann sogar zeigen, daß die Sauerstoffatome in dieser Struktur in zwei verschiedene Gruppen eingeteilt werden können, von denen jede ein zusammenhängendes Gitter bildet, so daß man (im Geiste) von einem Sauerstoffion ausgehend jedes andere derselben Gruppe über Brücken von berührenden Sauerstoffionen erreichen kann; dagegen gibt es keine Berührung zwischen Sauerstoffionen, die verschiedenen Gruppen angehören. Dieses Bauprinzip scheint etwas befremdend — unseres Wissens kommt es in keinem bisher untersuchten Ionengitter vor. Zwar durchsetzen sich in Cuprit¹⁾ zwei

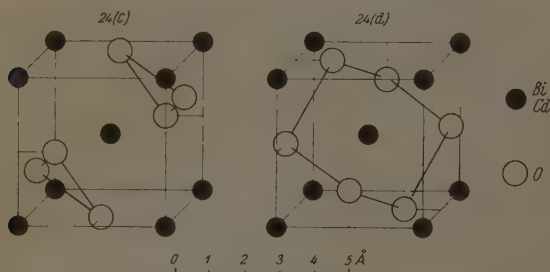


Abb. 3. Ein Achtel der Einheitszelle von Cadmium—Wismut-Oxyd mit Sauerstoffatomen in O_h^{10} 24(c) bzw. 24(d). Einander berührende Sauerstoffionen sind durch Linien verbunden.

β -Cristobalitgitter, anscheinend ohne jede gegenseitige Berührung. Die Bindung in Cuprit ist aber höchstwahrscheinlich kovalent.

In 24(d) würden dagegen die Sauerstoffatome ein einziges zusammenhängendes Gitter bilden. Dazu ähnelt die Anordnung der sechs Sauerstoffatome um ein Metallatom der in der (unreinen) einfachen kubischen Bi_2O_3 -Phase²⁾, wo in einem Würfel sechs Ecken von Sauerstoff besetzt sind; eine Raumdiagonale (3-zählige Achse) verbindet die leeren Ecken. In Cadmium—Wismut-Oxyd wäre diese Sechsergruppe in der Richtung der 3-zähligen Achse zusammengedrückt; eine andere Art von Deformation kommt in β - Bi_2O_3 vor.

¹⁾ W. H. BRAGG und W. L. BRAGG, „X-Rays and Crystal Structure“, S. 155. London 1915. ²⁾ L. G. SILLÉN, Ark. Kemi Min. Geol. (A) 12 (1937) Nr. 18.

Wir halten deshalb die Punktlage 24(d) für die wahrscheinlichste. Die Atomanordnung der fraglichen Phase wäre somit

$$O_h^{10} - Ia\bar{3}d \left(000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right) +$$

$$16 Me \left| \begin{array}{l} 16x \cdot Cd \\ 16(1-x) \cdot Bi \end{array} \right. \text{ in } 16(a) \quad 000, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4};$$

$$24 - 8x \quad O \text{ in } 24(d) \quad \frac{1}{8}0\frac{3}{4}, \frac{3}{8}0\frac{1}{4}, \frac{5}{8}0\frac{3}{4}, \frac{7}{8}0\frac{1}{4}.$$

Wie schon erwähnt wurde, hat man die Koordination $Me-6O$. $O-4Me$, $O-4O$, wenn das Defizit an Sauerstoff vernachlässigt wird. Die Abstände $Me-O$ und $O-O$ sind in Tabelle 2 für verschiedene Cadmiumbrüche x gegeben.

Tabelle 2. Zellenkante, berechnete Dichte und Atomabstände bei Cadmium-Wismut-Oxyd von verschiedenen Cadmiumbrüchen x .

x	a	d_{2Me}	d_{3O}	$Me-O$	$O-O$
0.16	8.548	9.145	9.660	2.389	2.617
0.18	8.529	9.116	9.698	2.384	2.612
0.20	8.510	9.087	9.736	2.379	2.606
0.22	8.491	9.058	9.774	2.373	2.600
0.24	8.472	9.028	9.812	2.368	2.594
0.27	8.444	8.984	9.869	2.361	2.585

Die „Vollstruktur“ Me_2O_3 mit $x=0$ — anscheinend ein neuer Typus von A_2B_3 -Struktur — konnte unter unseren Versuchsbedingungen nicht erreicht werden. Möglicherweise wurzelt die Instabilität der Phase bei $x < 0.16$ in der Spannung in den etwas zu kleinen $O-O$ -Abständen. Es ist aber denkbar, daß eine Modifikation von Bi_2O_3 , die man als $\gamma-Bi_2O_3$ bezeichnen könnte, mit dieser Kristallstruktur bei hohem Druck und unter gewissen Temperaturbedingungen beständig ist.

Stockholm, Universität, Institut für allgemeine und anorganische Chemie.

Resonanz- und Isotopieeffekt im RAMAN-Spektrum des CS_2 .

Von

L. Giulotto und P. Caldirola.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 18. 2. 41.)

Das RAMAN-Spektrum des flüssigen CS_2 wurde mit einem Spektrographen großer Dispersion untersucht. Es setzt sich aus zwei Banden zusammen, von denen die eine hauptsächlich aus zwei Komponenten der Frequenz 653.5 und 645.2 cm^{-1} und die andere aus zwei Komponenten der Frequenz 794.5 und 802.5 cm^{-1} zu bestehen scheint. Die Frequenzen und die relativen Intensitäten dieser Komponenten stehen in guter Übereinstimmung mit der FERMISCHEN Resonanztheorie ($\omega_1 \sim 2\omega_2$). Jede der beiden Banden zeigt sodann eine dritte Komponente (642 und 783 cm^{-1}), die aus dem Isotopieeffekt des S^{34} erklärt wird. Schließlich beobachtet man eine schwache Bande von ungefähr 393 cm^{-1} , die sich der verbotenen Eigenschwingung ω_2 zuschreiben läßt.

Ein symmetrisch gestrecktes Molekül besitzt drei Grundschwingungen ω_1 , ω_2 , ω_3 ; von diesen ω_1 und ω_3 einfach sind und ω_2 zweifach entartet ist. Nach den Auswahlregeln ist im RAMAN-Effekt nur die totalsymmetrische Grundschwingung ω_1 aktiv. Andererseits ist es bekannt, und es ist dafür eine theoretische Erklärung gegeben, daß das RAMAN-Spektrum einiger derartiger Moleküle (z. B. CO_2 und CS_2) aus zwei klar voneinander getrennten Banden besteht, die für sich eine Feinstruktur besitzen. Im Falle von CS_2 fanden die verschiedenen Forscher¹⁾ eine starke Bande von $\sim 655\text{ cm}^{-1}$ und eine schwächere von $\sim 800\text{ cm}^{-1}$. Ihre Resultate stimmen allerdings nicht völlig in der Zahl der einzelnen Komponenten jeder Bande, in ihrer Zuordnung und in ihren relativen Intensitäten überein.

Aus diesen Gründen haben wir es für nützlich gehalten, mit besonderer Sorgfalt das RAMAN-Spektrum des CS_2 noch einmal zu prüfen und sodann die zufriedenstellendste Auslegung dafür zu suchen.

¹⁾ P. L. MESNAGE, J. Physique Radium **2** (1931) 403. S. PIENKOWSKI, Acta Phys. Pol. **1** (1932) 87. S. BHAGAWANTAM, Physic. Rev. **39** (1932) 1029. A. LANGSETH, J. U. SØRENSEN und J. R. NIELSEN, J. chem. Physics **2** (1934) 402. A. V. RAO, Proc. Ind. Ac. Scien. A **2** (1935) 46.

Die Versuchsanordnung.

Der benutzte Spektralapparat war der HILGERSche Spektrograph E 52, der eine Dispersion von 6.8 \AA/mm bei den von Hg 4358 \AA erregten RAMAN-Linien und von 5.2 \AA/mm bei den von Hg 4047 \AA besitzt. Der Spektrograph befand sich in einem Spezialthermostat, um Temperaturschwankungen auszuschließen.

Um die Zersetzung der Flüssigkeit durch Einwirkung der Strahlung des ersten ultravioletten Spektralbereiches zu vermeiden, wurde zwischen Lampe und Röhre ein Kaliumchromat-Filter eingeschaltet. Dieses Filter erlaubt die Erregung außer mit 4358 \AA auch mit 4047 \AA .

Es wurde Mercks Schwefelkohlenstoff (rein pro analysi) verwandt. Vor der Ausführung der Spektrographie wurde er mit Quecksilberchlorid geschüttelt und mit Baumöl destilliert; unter diesen Voraussetzungen erhielt sich die Flüssigkeit für fast 10 Stunden praktisch unversehrt, und nach Ablauf dieses Zeitraumes wurde sie erneuert. Da Schwefelkohlenstoff bei tiefer Temperatur (48°) kocht, wurde er dauernd mit Wasserzirkulation und Ventilation gekühlt. Die Flüssigkeitstemperatur hielt sich so zwischen 18° und 20° .

Es wurden drei Aufnahmen ausgeführt von 15, 40 und 80 Stunden Belichtungsdauer. Die Breite des Spaltes variierte bei den verschiedenen Proben 0.015 bis 0.02 mm . Als Platten wurden die orthochromatischen lighthoffreien extrarapiden Sorten „Ferrania“ verwendet, und die Aufnahmen wurden mit Feinkornentwicklern entwickelt. Die Mikrophotometerkurven wurden mit einem MOLLschen Mikrophotometer Typ A bei einer 50-fachen Vergrößerung ausgeführt.

Beobachtete RAMAN-Frequenzen.

Um die Frequenzen zu messen, wurde an beiden Randern des RAMAN-Spektrums das Eisenbogenspektrum photographiert. In dem von Hg 4358.33 \AA erregten Spektrum fand sich, daß die erste Bande eine Hauptkomponente bei 4486.11 \AA und einen gut getrennten Trabanten bei 4484.43 hatte, und die zweite eine Hauptkomponente bei 4514.65 \AA und einen gut getrennten Trabanten bei 4516.30 \AA . Unter Berücksichtigung der verschiedenen Genauigkeiten der Messungen erhält man die folgenden Werte für die Frequenzen der beiden Maxima einer jeden Bande:

$$\begin{array}{ll} 653.5 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1} & 794.5 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1} \\ 645.2 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1} & 802.5 \pm 0.8 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Die Analyse der photometrischen Kurven beider Banden zeigt, daß diese eine verwickeltere Feinstruktur als etwa eine Dublettstruktur haben. Auch auf Grund von Betrachtungen, die später entwickelt werden sollen, schien es uns am besten die Form der Kurven folgendermaßen zu erklären: in der ersten Bande bestehen zwei weitere Komponenten bei $642 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ und $655 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$; in der zweiten zwei andere Komponenten bei $783 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ und $813 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

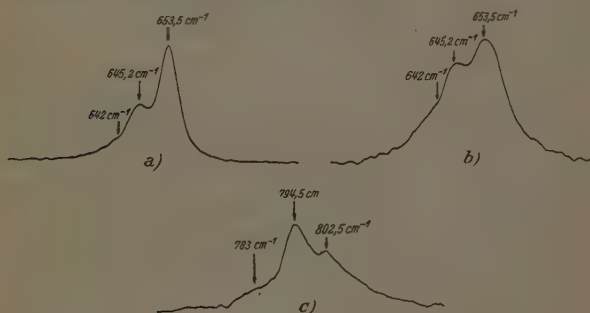


Abb. 1.

a) RAMAN-Bande bei 653 cm^{-1} . (Erregerlinie Hg 4358 Å, 40 Stunden Belichtungsdauer.) b) RAMAN-Bande bei 653 cm^{-1} . (Erregerlinie Hg 4358 Å, 80 Stunden Belichtungsdauer.) c) RAMAN-Bande bei 794 cm^{-1} . (Erregerlinie Hg 4358 Å, 80 Stunden Belichtungsdauer.)

Von diesen weiteren Komponenten erscheinen die bei 642 und bei 783, obwohl sie nicht ganz aufgelöst sind, ziemlich klar aus den Photometerkurven: sie muß man als sicher festgelegt halten, während die bei 655 und die bei 813 notwendig werden, wenn man den verschiedenen Komponenten eine symmetrische Form zuteilen will: deshalb sind sie als weniger sicher anzusehen. Schließlich haben wir eine sehr unscharfe, schwache Bande in der Gegend von 393 cm^{-1} beobachtet, die auch schon von anderen gesehen wurde.

Intensitätsmessungen.

Besondere Sorgfalt ist auf die Intensitätsmessungen der einzelnen Komponenten verwendet worden, auch weil die Ergebnisse der verschiedenen Forscher in dieser Hinsicht sehr auseinandergehen. Für diese Messungen wurden auf der Platte Schwärzungsmarken ein-

gezeichnet mit Belichtungsdauern derselben Größenordnung wie die, welche zur Erhaltung des RAMAN-Spektrums nötig waren. So hat man zwei Diagramme der Abb. 2 und 3 zeichnen können, in denen die Ordinaten den Intensitäten proportional sind. (Die Messungseinheit der Intensitäten von Abb. 2 ist viermal die von Abb. 3.) Etwas unsicher erscheint die Analyse der Kurven in ihren verschiedenen Komponenten und daher auch die Beurteilung der von ihnen eingeschlossenen Oberflächen. Es besteht eine Unsicherheit bei den verschiedenen Forschern, ob man die Oberflächen oder die Maxima der Intensitätskurven miteinander vergleichen muß, um das Verhältnis der Intensität der verschiedenen Komponenten zu erforschen. LANGSETH und Mitarbeiter¹⁾

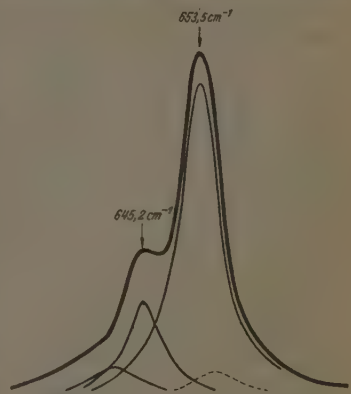


Abb. 2. Zerlegung der RAMAN-Bande bei 653 cm^{-1} in ihre Komponenten.

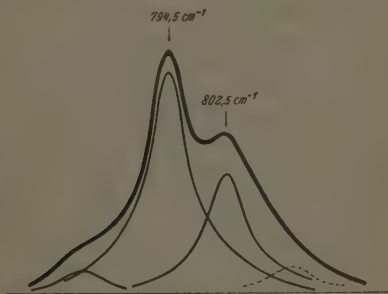


Abb. 3. Zerlegung der RAMAN-Bande bei 794 cm^{-1} in ihre Komponenten.

¹⁾ A. LANGSETH, J. U. SØRENSEN und J. R. NIELSEN, J. chem. Physics 2 (1934) 402.

finden für die Hauptkomponenten der beiden Banden ($653\cdot5$ und $794\cdot5\text{ cm}^{-1}$), daß das Verhältnis der Oberflächen $3\cdot0$ und dasjenige der Maxima $12\cdot7$ ist. V. RAO¹⁾ findet hingegen, in den beiden Fällen, $6\cdot6$ und $9\cdot2$. Nach LANGSETH muß der Wertunterschied der beim Vergleich von den Oberflächen oder den Maxima erhalten wurde, dem Einfluß der Molekülrotation zugeschrieben werden. Nach unserer Meinung dagegen muß man einen derartigen Unterschied, zumindest zu einem bedeutendem Teil, der Willkürlichkeit zuschreiben, mit der man die einzelnen Komponenten bestimmen kann. Es scheint uns, daß man den Einfluß der Rotation praktisch vernachlässigen kann. Und tatsächlich findet man bei der Analyse der elektrischen und optischen Eigenschaften des flüssigen CS_2 , daß bei der Temperatur von 20° die cybotactic-Ordnung recht bemerkenswert ist; weshalb die Rotation des Moleküls praktisch verhindert ist. Beim Zerlegen der Intensitätskurven in die verschiedenen Komponenten haben wir den Komponenten einer Bande die gleiche Breite zugeschrieben. Genauer ausgedrückt, wurde die Zerlegung in der Weise durchgeführt, daß die Breiten der genannten Komponenten gleich blieben für gleiche relative Höhen. Beim Befolgen dieser Norm wird die Willkürlichkeit der Zerlegung bemerkenswert vermindert. Die Komponenten der stärkeren Bande haben sich ein wenig enger ergeben, als die der schwächeren, so daß sich das Verhältnis der Maxima der Komponenten verschiedener Banden etwas anders gestaltet als das Verhältnis der Oberflächen; so ergab sich im Falle der Hauptkomponenten der beiden Banden das Verhältnis (Mittelwert verschiedener Messungen) $5\cdot7$ bei einem Vergleich der Maxima und $5\cdot2$ beim Vergleich der Oberflächen.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

a) Resonanzeffekt: Das Auftreten im RAMAN-Spektrum zweier Banden an Stelle der alleinigen Eigenschwingung ω_1 , wie es die Auswahlregeln verlangten, ist seit langem von FERMI²⁾ wie bei dem Fall von CO_2 erklärt worden. Es entsteht durch die starke Störung, die dadurch hervorgerufen wird, daß die Frequenzen ω_1 und $2\omega_2$ fast koinzident sind. Die FERMISCHE Theorie ist von DENNISON³⁾ und PLACZEK⁴⁾ aufgegriffen worden, die unter anderem aufs neue die auf CS_2 bezüglichen Ergebnisse diskutiert haben.

¹⁾ A. V. RAO, Proc. Ind. Ac. Scien. A 2 (1935) 46. ²⁾ E. FERMI, Z. Physik 71 (1931) 250. ³⁾ D. M. DENNISON, Physic. Rev. 41 (1932) 304. ⁴⁾ G. PLACZEK, Handbuch d. Radiologie IV, 2 (1934) 316.

Betrachten wir zuerst die beiden stärkeren Linien einer jeden der beiden Banden. Wie schon bekannt, kann man sie in folgender Weise zuordnen:

	$(V_1 V_2 V_3 l)$
645'2 cm^{-1}	$(0 \ 1 \ 0 \ 1) \rightarrow (1 \ 1 \ 0 \ 1)$
653'5 „	$(0 \ 0 \ 0 \ 0) \rightarrow (1 \ 0 \ 0 \ 0)$
794'5 „	$(0 \ 0 \ 0 \ 0) \rightarrow (0 \ 2 \ 0 \ 0)$
802'5 „	$(0 \ 1 \ 0 \ 0) \rightarrow (0 \ 3 \ 0 \ 1)$

$V_1, (V_2, l), V_3, V_4$ bedeuten die Schwingungsquantenzahlen für $\omega_1, \omega_2, \omega_3$; l bezieht sich auf den Drehimpuls der entarteten Schwingung ω_2 .

Bei der Benennung der nach der FERMISCHEN Theorie berechneten energetischen Niveaus erhielt man für derartige Übergänge, unter Vernachlässigung der Glieder zweiter Ordnung:

$$\begin{aligned} \omega_1 + \frac{2}{2}\omega_2 - \frac{1}{2}\sqrt{\bar{A}^2 + 16P^2} &= 653'5, \\ \omega_1 + \frac{2}{2}\omega_2 + \frac{1}{2}\sqrt{\bar{A}^2 + 16P^2} &= 794'5, \\ \omega_1 + \frac{2}{2}\omega_2 - \frac{1}{2}\sqrt{\bar{A}^2 + 32\bar{P}^2} &= 645'2, \\ \omega_1 + \frac{2}{2}\omega_2 + \frac{1}{2}\sqrt{\bar{A}^2 + 32\bar{P}^2} &= 852'5. \end{aligned}$$

Hier ist P^2 ein Parameter, der von den mechanischen Konstanten des Moleküls abhängt. Bei der Lösung dieser Gleichungen erhält man:

$$\begin{aligned} A = \omega_1 - 2\omega_2 &= 122'5 \text{ cm}^{-1} \\ P &= 17'4 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_2 &= 392'6 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Der erhaltene ω_2 -Wert wird außer den Gliedern höherer Ordnung der spektroskopischen Frequenz ω_2 gleich sein. Eine solche, theoretisch nur infrarot aktive Frequenz beobachtet man hingegen auch im RAMAN bei ungefähr 393 cm^{-1} . Der Einklang ist also zufriedenstellend.

Die Intensität der RAMAN-Linien ist von den gestörten Matrixelementen $[\alpha]_{1000}^{0000}$ und $[\alpha]_{0200}^{0000}$ des Polarisierbarkeitstensors α bestimmt. Deshalb erhält man:

$$\rho = \frac{I_{1000}^{0000}}{I_{0200}^{0000}} = \frac{[\alpha]_{1000}^{0000,2}}{[\alpha]_{0200}^{0000,2}}$$

wo ist:

$$[\alpha]_{1000}^{0000} = \frac{1}{2x} \{ Vx + A (\alpha_{1000}^{0000} - 1)x - A (\alpha_{0200}^{0000}) \},$$

$$[\alpha]_{0200}^{0000} = \frac{1}{2x} \{ Vx - A (\alpha_{1000}^{0000} - 1)x + A (\alpha_{0200}^{0000}) \}, \quad (x = \sqrt{16P^2 + A^2}).$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise nehmen wir

$$(\alpha)_{1000}^{0000} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_1} \right)_0 \sqrt{\frac{\hbar}{8 \pi^2 \nu_1}} = \alpha_1, \quad (\alpha)_{0200}^{0000} = \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q_2^2} \right)_0 \frac{\hbar}{8 \pi^2 \nu_2} \sqrt{2} = \alpha_2.$$

(q_1 und q_2 sind die normalen Koordinaten der Eigenschwingungen).
Daher erhält man:

$$\rho = \frac{|\sqrt{x + |A|} \alpha_1 - \sqrt{x - |A|} \alpha_2|^2}{|\sqrt{x - |A|} \alpha_1 + \sqrt{x + |A|} \alpha_2|^2}.$$

Mit unseren Zahlenwerten für die experimentellen Intensitätsverhältnisse $\rho = 5.7$ (Vergleich der Maxima) und $\rho = 5.2$ (Vergleich der Oberflächen) findet man $\left| \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right| = 0.14$ bzw. $\left| \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right| = 0.15$. Diesen Werten entspricht ein ungestörtes Verhältnis (d. h. in Abwesenheit der Resonanzentartung) der Übergangswahrscheinlichkeiten $(0000) \rightarrow (0200)$ und $(0000) \rightarrow (1000)$ von $1/51$ bzw. $1/44$, was möglich ist.

b) Isotopieeffekt: Unserer Meinung nach hat der Isotopieeffekt, der von keinem der vorhergehenden Forscher berücksichtigt wurde, einen bedeutenden Einfluß auf die Struktur der RAMAN-Banden des CS_2 . Deshalb werden wir darlegen, wie man diesem Effekt zwei der schwächeren beobachteten Komponenten zuschreiben kann. Außer von uns wurden diese Komponenten auch von LANGSETH und Mitarbeitern beobachtet, die jedoch glaubten, daß man sie Übergängen von angeregten Zuständen zuschreiben müsse.

Die Theorie des Isotopieeffektes ist vor allem von ROSENTHAL und SALANT¹⁾ entwickelt worden, die dafür die Grundgleichungen geliefert haben. Im Falle eines symmetrisch linearen Moleküls YX_2 , in welchem die Atome von einem oder von mehr Isotopen ersetzt worden sind, erhält man:

a) durch den Effekt der Isotopie der Zentralatome ($Y^{(M)} X_2^{(m)}$; $Y^{(M+\Delta M)} X_2^{(m)}$):

$$\Delta \omega_1 = 0, \quad \frac{\Delta \omega_2}{2} = \frac{\Delta \omega_3}{\omega_3} = - \frac{mM}{(M + \Delta M)(2m + M)};$$

b) durch den Effekt der Isotopie der äußeren Atome $Y^{(M)} X_2^{(m)}$; $Y^{(M)} X^{(m)} X^{(m+\Delta m)}$):

$$\frac{2mM}{(2m + M)} \frac{\Delta \omega_1}{\omega_1} = \frac{\Delta \omega_2}{\omega_2} = \frac{\Delta \omega_3}{\omega_3} = - \frac{2mM}{(2m + M)} \frac{\Delta m}{2(2m + \Delta m)}.$$

Den Fall $Y^{(M)} X_2^{(m+\Delta m)}$ erhält man sofort aus der obigen Formel.

Was die relative Intensität der Linien anbetrifft, die auf dieselbe Schwingung in Molekülen zurückzuführen sind, welche sich nur durch

1) E. O. SALANT und J. E. ROSENTHAL Physic. Rev. 42 (1933) 812.

den Ersatz von Isotopen unterscheiden, so hält man dies, in erster Annäherung, durch das Mengenverhältnis der verschiedenen Isotopen begründet. In unserem Fall müssen wir folgende Isotopen mit ihren relativen Mengen¹⁾ betrachten:

$$\begin{array}{ll} C^{12}: AM=1 \quad (98.9\%) & S^{32}: Am=0 \quad (95\%) \\ C^{13}: AM=1 \quad (1.1\%) & S^{33}: Am=1 \quad (0.74\%) \\ & S^{34}: Am=2 \quad (4.2\%) \\ & S^{36}: Am=4 \quad (0.016\%). \end{array}$$

Wenn man in Rechnung setzt, daß wegen der Symmetrie des Moleküls bei erster Annäherung nur die Schwingung ω_1 im RAMAN aktiv ist, findet man sofort, daß die verschiedenen Kombinationen der Isotopen, mit nicht völlig zu vernachlässigender Intensität, zu den Aufspaltungen der Tabelle führen.

Tabelle 1.

Molekylart	Menge %	Relative Intensität	Aufspaltung
$CS^{32}S^{32}$	$I_0 = 90.25$	$i_0 = \frac{I_0}{I_0} = 1$	$\Delta\omega_1 = 0$
$CS^{32}S^{33}$	$I_1 = 1.4$	$i_1 = \frac{I_1}{I_0} = 0.015$	$\Delta\omega_1 \approx -5.6 \text{ cm}^{-1}$
$CS^{32}S^{34}$	$I_2 = 7.98$	$i_2 = \frac{I_2}{I_0} = 0.09$	$\Delta\omega_1 \approx -11 \text{ cm}^{-1}$

Unsere Versuchsergebnisse zeigen das Auftreten von zwei Komponenten von 783 und von 642 cm^{-1} , die sodann ungefähr um 11.5 cm^{-1} gegenüber den entsprechenden Hauptkomponenten verschoben sind, in guter Übereinstimmung mit den Resultaten der vorhergehenden Berechnung. Auch die experimentellen Intensitätsverhältnisse (siehe Tabelle 2) stimmen mit den berechneten überein. Der Isotopieeffekt des S^{33} -Isotops ist nicht stark genug, um beobachtet werden zu können.

Zusammenfassung.

Die FERMISCHE Theorie des Resonanzeffektes erlaubt unzweifelhaft, die Komponenten 645.2 ; 653.5 ; 794.5 und 802.5 cm^{-1} zu klassifizieren. Der Isotopieeffekt gibt eine sehr plausible Erklärung der Komponenten von 642 und 783 cm^{-1} . Nun müssen noch die sehr schwache Bande bei 393 cm^{-1} und die unsicheren Komponenten von

¹⁾ J. J. LIVINGOOD und G. T. SEABORG, Rev. mod. Physics **12** (1940) 30.,

655 und 813 cm^{-1} klassifiziert werden. Die Frequenz 393 ist sicherlich, wie schon angedeutet, mit der verbotenen Eigenschwingung $\omega_2 : (0\ 0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 1\ 0\ 1)$ zu identifizieren. Die schwachen Komponenten von 655 und 813 cm^{-1} könnte man hingegen Übergängen von angeregten Zuständen nach höheren Zuständen zuteilen. Die vernünftigsten Zuordnungen scheinen uns die Übergänge $(1\ 0\ 0\ 0) \rightarrow (2\ 0\ 0\ 0)$ und $(1\ 0\ 0\ 0) \rightarrow (1\ 2\ 0\ 0)$ zu sein. Mit Rücksicht darauf, daß bei der Temperatur von 20° der BOLTZMANNsche Faktor für den Zustand $(1\ 0\ 0\ 0) \sim 0.09$ ist, sieht man, daß auch die Intensitäten solcher Linien, die wir in der Zerlegung der Intensitätskurven vermuteten, in keinerlei Gegensatz zu solch einer Zuordnung stehen.

Die erhaltenen Resultate können in der Tabelle 2 zusammengefaßt werden.

Tabelle 2.

Frequenzen (cm^{-1})	Intensitäten (Verhältnis der Maxima)	Übergänge
393 ± 3	—	$(0\ 0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 1\ 0\ 1)$
642 ± 2	0.9	$(0\ 0\ 0\ 0) \rightarrow (1\ 0\ 0\ 0)$ Isot.
645.2 ± 0.5	2.9	$(0\ 1\ 0\ 1) \rightarrow (1\ 1\ 0\ 1)$
653.5 ± 0.3	10	$(0\ 0\ 0\ 0) \rightarrow (1\ 0\ 0\ 0)$
655 ± 2 (?)	0.8	$(1\ 0\ 0\ 0) \rightarrow (2\ 0\ 0\ 0)$ (?)
783 ± 2	0.17	$(0\ 0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 2\ 0\ 0)$ Isot.
794.5 ± 0.5	0.15	$(0\ 0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 2\ 0\ 0)$
802.5 ± 0.8	0.9	$(0\ 1\ 0\ 1) \rightarrow (0\ 3\ 0\ 1)$
813 ± 2 (?)	0.2	$(1\ 0\ 0\ 0) \rightarrow (1\ 2\ 0\ 0)$ (?)

Istituto di Fisica „A. Volta“ R. Università di Pavia (Italia).

Februar 1941.

Orientierungspolarisation und Übermolekülbildung.

Von

Heinz Dunken, Fritz Judenberg und Karl Lothar Wolf.

(Mit 9 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 18. 3. 41.)

Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes wird die Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation über den gesamten Konzentrationsbereich quantitativ berechnet. Es ergeben sich zum Teil sehr einfache Beziehungen bzw. Deutungen von empirisch ableitbaren formelmäßigen Zusammenhängen (z. B. VAN ARKEL) zwischen Orientierungspolarisation und Konzentration. In allen Fällen stellt sich heraus, daß vorhandene Meßergebnisse sich auf der erwähnten Grundlage darstellen lassen, daß aber weitere unabhängige Bestimmungen der Gleichgewichtskonstanten und dielektrische Präzisionsmessungen an sehr verdünnten Lösungen notwendig sind.

In einer bereits veröffentlichten Untersuchung¹⁾ wurde eine quantitative Analyse der Konzentrationsabhängigkeit der molaren Mischungswärmen von Stoffen durchgeführt, die wegen des Dipolmomentes ihrer Moleküle zur Bildung von Übermolekülen befähigt sind. Es erwies sich dabei, daß das Massenwirkungsgesetz nicht nur formal den Verlauf der Mischungswärmen in Abhängigkeit von der Konzentration darzustellen gestattet, sondern daß es auch eine sinnvolle Zerlegung der molaren Mischungswärmen in Anteile ermöglicht, welche den beim Mischen entstehenden Übermolekülen verschiedener Zähligkeit zufallen. Auch die Konzentrationsabhängigkeit des aus osmotischen Messungen bestimmten scheinbaren oder mittleren Molekulargewichtes von Nichtelektrolyten bestätigte, daß die Übermolekülbildung oder stöchiometrische Assoziation zu einem chemischen Gleichgewicht zwischen wenigen oder vielen Arten von Übermolekülen und den freien, als solchen in der Lösung vorhandenen Einermolekülen führt²⁾. Auf die Tatsache, daß sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes auch die Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation quantitativ verfolgen lassen sollte, wurde dabei schon hingewiesen, zumal früher bereits das Auftreten von Extremwerten an den Orientierungspolarisation Konzentrationskurven bei

¹⁾ K. L. WOLF, H. DUNKEN und K. MERKEL, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 287.

²⁾ H. DUNKEN, Z. physik. Chem. (B) **45** (1940) 201.

den Lösungen der Alkohole mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes diskutiert worden war¹⁾.

In der vorliegenden Arbeit werden nun die Ergebnisse einer ersten Durcharbeitung dieses Gebietes zusammengefaßt. Die Vorstellungen, die den im folgenden ausgeführten, vielleicht etwas formal erscheinenden quantitativen Ansätzen zugrunde liegen, sind ebenso anschaulich wie physikalisch begründet. Sie lassen sich folgendermaßen kurz darstellen: Werden Moleküle eines Dipolstoffes, z. B. eines Alkohols oder einer Fettsäure in einem dipollosen Lösungsmittel aufgelöst, so zerfallen die in den unvermischten Stoffen vorhandenen, ganz oder überwiegend durch elektrostatische Kräfte gebildeten Übermoleküle (Molekülverbindungen zwischen gleichartigen Molekülen) zu Übermolekülen niedriger Zähligkeit (Verbindungen aus einer geringeren Zahl von Partnern) und zu freien Molekülen. Vom Zustande äußerst verdünnter Lösungen aus betrachtet, in welchen der gelöste Dipolstoff nur noch in Form von Einermolekülen vorhanden ist, heißt dies, daß sich mit Zunahme der eingewogenen Gesamtkonzentration die Gleichgewichtskonzentrationen zugunsten von Übermolekülen höherer Zähligkeit auf Kosten der Einermoleküle und der Übermoleküle niedrigerer Zähligkeit verschieben. An den Übermolekülen ist Übermolekülisomerie möglich, d. h. Übermoleküle gleicher Zähligkeit können verschieden gebaut sein, also z. B. dipollos sein oder ein gleiches oder kleineres oder größeres Dipolmoment haben, als es die freien Moleküle besitzen (polare und unpolare Assoziation).

I. Allgemeine Ableitung.

Für einen nicht zu Übermolekülen assoziierten gasförmigen oder in einem dipollosen Lösungsmittel gelösten Dipolstoff ist nach DEBYE die Orientierungspolarisation P'_1 gegeben zu

$$P'_1 = \frac{4\pi N_L \mu_1^2}{9kT} \quad (1)$$

wobei μ_1 das Dipolmoment der Einermoleküle bezeichnet und die Größe P'_1 auf 1 Mol ($=N_L$) Einermoleküle bezogen ist. Liegt Übermolekülbildung vor, so gilt (1) exakt nur für den Zustand unendlicher Verdünnung. Für endliche Konzentrationen besteht eine nach Grad

¹⁾ K. L. WOLF und W. HEROLD, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 58. O. FUCHS und K. L. WOLF, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 6, I B. Leipzig 1935. G. WISS, Diss., Kiel 1935. K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237.

und Art der Übermolekülbildung (Assoziationsstärke und Assoziationsform) verschiedene Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation.

Wenn im folgenden die Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation eines gelösten Stoffes unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes quantitativ erfaßt werden soll, müssen zunächst eine Reihe von Bezeichnungen eingeführt werden, die sich soweit möglich an vorausgehende Arbeiten¹⁾ anschließen:

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= \text{Mol Einermoleküle/Liter} \quad \text{Konzentration der Einermoleküle (Moment } \mu_1); \\ n_2 &= \text{Mol 2-zählige Übermoleküle/Liter} \\ &\quad \text{Konzentration der Doppelmoleküle (mittleres Moment } \mu_2); \\ n_x &= \text{Mol } x\text{-zählige Übermoleküle/Liter} \\ &\quad \text{Konzentration der } x\text{-zähligen Übermoleküle (mittleres Moment } \bar{\mu}_x). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$n_0 = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \dots + xn_x \quad (3)$$

ist diejenige Konzentration in Mol Einermolekülen/Liter, die bestehen würde, wenn keine Übermolekülbildung vorläge, d. h. die aus der Einwaage unter Verwendung des einfachen Molekulargewichtes M_1 errechnete, auf Einermoleküle bezogene Konzentration. Die Übermoleküle selbst müssen bei vorgegebener Zähligkeit x in mehrere, durch die Größe ihres Dipolmoments sich unterscheidende Arten eingeteilt werden. Die Zahl der auf eine bestimmte Zähligkeit entfallenden Arten von Übermolekülen mag im allgemeinen mit wachsender Zähligkeit zunehmen. Im folgenden wird jedoch für jede Zähligkeit nur mit zwei Arten von Übermolekülen gerechnet, den polaren ($\mu_{xp} \neq 0$) und den unpolaren ($\mu_{xu} = 0$)²⁾. Es bedeuten dann

$$\left. \begin{aligned} n_{xp} &= \text{Mol } x\text{-zähliger polarer Übermoleküle Liter.} \\ n_{xu} &= \text{Mol } x\text{-zähliger unpolarer Übermoleküle Liter.} \end{aligned} \right\} \quad (4a)$$

Weiterhin gilt für die Konzentration der Übermoleküle

$$\left. \begin{aligned} 2\text{-zähliger Art: } n_2 &= n_{2p} + n_{2u} \\ 3\text{-zähliger Art: } n_3 &= n_{3p} + n_{3u} \\ x\text{-zähliger Art: } n_x &= n_{xp} + n_{xu} \end{aligned} \right\} \quad (4b)$$

¹⁾ K. L. WOLF, H. DUNKEN und K. MERKEL, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 287 bis 312.

²⁾ Für den Fall, daß mehrere Arten von polaren Übermolekülen gleicher Zähligkeit vorhanden sind, geht in die Rechnung deren mittleres Moment μ_{xp} bzw. mittleres Momentquadrat μ_{xp}^2 ein.

Eine Abhängigkeit der Größe P'_1 von der Konzentration besteht, wie oben bemerkt, nach der Beziehung (1) nicht. Wenn eine Abhängigkeit der Polarisation von der Konzentration experimentell gefunden wird, d. h. bei der Konzentration n_0 eine Polarisation $P'_{n_0} \neq P'_1$ gemessen wird, so kann diese Konzentrationsabhängigkeit einem fiktiven, als Rechengröße zu wertenden, den Einermolekülen zuzuschreibenden mittleren Momentquadrat μ_1^2 zugeordnet werden. Dessen Konzentrationsabhängigkeit kommt dadurch zustande, daß bei verschiedenen Konzentrationen die die Polarisation erzeugenden N_L Einermoleküle an der Bildung von Übermolekülen beteiligt sind, die eine solche Polarisation bzw. ein solches Moment besitzen, daß den in ihnen gebundenen Molekülen eine andere Polarisation, hier ausgedrückt in einem scheinbaren Momentquadrat, zukommt, als wenn sie nicht zu Übermolekülen gebunden wären. Wenn die Verteilung der Moleküle auf die Übermoleküle verschiedener Zähligkeiten von der Konzentration abhängt, so ist damit die Konzentrationsabhängigkeit der Polarisation erklärt. Da aber die Übermolekülbildung ein chemisches Gleichgewicht darstellt, ist die Konzentrationsabhängigkeit der Verteilung des Dipolstoffes auf Übermoleküle verschiedener Zähligkeiten gegeben.

Bedeutet $\mu_{1(n_0)}^2$ das scheinbare Momentquadrat der Einermoleküle bei der Konzentration n_0 , so ist

$$P'_{n_0} = \frac{4\pi N_L}{9kT} \cdot \mu_{1(n_0)}^2 \quad (1a)$$

$\mu_{1(n_0)}^2$ ist der Mittelwert aus den fiktiven mittleren Momentquadraten μ_i^2 , die den Einermolekülen zugeschrieben werden müßten, wenn ohne Übermolekülbildung der gleiche Polarisationswert erhalten werden sollte.

Für die freien Einermoleküle gilt $\mu_1^2 = \mu_1^2$. Dann ist

$$\mu_{1(n_0)}^2 = \frac{n_1 \mu_1^2 + 2 n_2 \mu_2^2 + 3 n_3 \mu_3^2 + \dots}{n_0} \quad (5)$$

Die mittleren Momentquadrate μ_i^2 werden wie folgt berechnet: Es sei die Polarisation von Übermolekülen der Zähligkeit x bezogen auf 1 Mol Übermoleküle $P'_{x,n}$. Die Polarisation P'_x von einem in Übermolekülen der Zähligkeit x enthaltenen Mol Einermolekülen ist dann:

$$P'_x = \frac{P'_{x,n}}{x} \quad (6)$$

Ferner ist P'_x als Mittelwert der Polarisation der verschiedenen Arten von Übermolekülen gleicher Zähligkeit gegeben zu

$$P'_{xx} = \frac{n_{xu} P'_{xu} + n_{xp_1} P'_{xp_1} + \dots}{n_x} \quad (6a)$$

wobei n_{xu} die Molarität der unpolaren Übermoleküle der Zähligkeit x ist, während die n_{xp_1} , n_{xp_2} usw. die Molaritäten der verschiedenen Arten polarer Übermoleküle gleicher Zähligkeit x und die P'_{xu} , P'_{xp_1} usw. die entsprechenden Polarisationen bezeichnen.

Es werde nun angenommen, daß neben unpolaren nur eine Art polarer Übermoleküle jeder Zähligkeit vorhanden sei. Dann ist

$$P'_{xx} = \frac{n_{xu} P'_{xu} + n_{xp} P'_{xp}}{n_x} \quad (6b)$$

Wenn tatsächlich mehrere Arten Übermoleküle gleicher Zähligkeit vorhanden sein sollten, so heißt das, daß P'_{xp} als der Mittelwert aus den Polarisationen der verschiedenen polaren Übermoleküle aufzufassen ist¹⁾.

(6b) wird umgeformt in

$$P'_{xx} = \frac{n_{xu}}{n_x} \cdot P'_{xu} + \frac{n_{xp}}{n_x} \cdot P'_{xp} \quad (6c)$$

Die Bruchteile n_{xu}/n_x und n_{xp}/n_x sollen mit β_{xu} und β_{xp} bezeichnet werden. Es ist dann

$$\beta_{xu} + \beta_{xp} = 1.$$

Da die unpolaren Übermoleküle das Moment Null haben, ist $P'_{xu} = \text{Null}$. Damit wird

$$P'_{xx} = \beta_{xp} P'_{xp} \quad (6d)$$

Da

$$P'_{xp} = \frac{4}{9} \frac{\pi N_L}{kT} \mu_{xp}^2$$

folgt für

$$P'_{xx} = \beta_{xp} \frac{4}{9} \frac{\pi N_L}{kT} \mu_{xp}^2 \quad (6e)$$

Einsetzen von (6e) in (6) ergibt für die Polarisation von 1 Mol in Übermoleküle der Zähligkeit x zusammengeschlossenen Einermolekülen den Ausdruck

$$P'_x = \frac{1}{x} \beta_{xp} \frac{4}{9} \frac{\pi N_L}{kT} \mu_{xp}^2 \quad (6f)$$

Ebenso gilt für das Dipolmoment der Übermoleküle der Zähligkeit x

$$\mu_x^2 = \frac{1}{x} \mu_{xp}^2 \quad (6g)$$

¹⁾ Da zunächst zwischen den verschiedenen Sorten polarer Übermoleküle gleicher Zähligkeit nicht unterschieden wird, soll im folgenden der Ausdruck P'_{xp} nicht weiter als Mittelwert gekennzeichnet werden, zumal er, wenn nur eine Sorte vorliegt, kein Mittelwert ist.

(6g) in (5) eingesetzt ergibt

$$\overline{\mu_{1(n_0)}^2} = \frac{n_1 \mu_1^2 + n_2 \beta_2 \mu_2^2 + n_3 \beta_3 \mu_3^2 + \dots}{n_0} \quad (5a)$$

Da nun für jede Zähligkeit nur noch ein β -Wert, nämlich der mit dem Index p auftritt, kann dieser Index im folgenden weggelassen werden; β_x kann Werte annehmen, die kleiner als 1 oder $=1$ sind.

Aus (5a) und (1a) folgt

$$\overline{P}_{n_0} = \frac{4 \pi N_A}{9 k T} \cdot \frac{n_1 \mu_1^2 + n_2 \beta_2 \mu_2^2 + n_3 \beta_3 \mu_3^2 + \dots}{n_0} \quad (5b)$$

Da über die Größe der Momente der Übermoleküle der einzelnen Zähligkeiten nichts ausgesagt werden kann, soll ganz allgemein gelten

$$\mu_{x,p}^2 = q_x \cdot \mu_1^2 \quad (6h)$$

Aus (6h) und (5b) folgt

$$\overline{P}_{n_0} = \frac{4 \pi N_A}{9 k T} \cdot \mu_1^2 \frac{1}{n_0} (n_1 + n_2 \beta_2 q_2 + n_3 \beta_3 q_3 + \dots) \quad (5c)$$

Da weder β_x noch q_x bis jetzt einzeln bestimmt werden können, soll der Einfachheit halber

$$\beta_x \cdot q_x =: a_x \quad (6i)$$

gesetzt werden.

Kombiniert man schließlich die Gleichungen (1) und (6i) mit (5c), so folgt

$$\overline{P}_{n_0} = P_1' \frac{1}{n_0} (n_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 + \dots) \quad (5d)$$

Wendet man auf das Verhältnis der einzelnen Konzentrationen das Massenwirkungsgesetz an, so gilt

$$\frac{n_1^2}{n_2} = K_{12} \quad \text{oder allgemein} \quad \frac{n_1^2}{n_x} = K_{1x}, \quad (7)$$

wobei K_{1x} die Gleichgewichtskonstante²⁾ zwischen Einermolekülen und x -zähligen Übermolekülen ist.

Auflösen von (7) nach n_x ergibt

$$n_x = \frac{n_1^2}{K_{1x}}, \quad (7a)$$

das in (5d) eingesetzt schließlich die gesuchte Formel für die Abhängigkeit der Polarisation von der Konzentration gibt

$$\overline{P}_{n_0} = P_1' \frac{n_1}{n_0} \left(1 + a_2 \frac{n_1}{K_{12}} + a_3 \frac{n_1^2}{K_{13}} + \dots + a_x \frac{n_1^2}{K_{1x}} \right). \quad (8)$$

¹⁾ a_x ist also ein für jede Zähligkeit spezifischer Faktor, der abhängt von dem Bruchteil der polaren Übermoleküle jeder Zähligkeit bezogen auf die Gesamtzahl der Übermoleküle der betreffenden Zähligkeit und zugleich von dem Verhältnis $\mu_{x,p}^2/\mu_1^2$. ²⁾ H. DUNKEN, Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 204ff. und K. L. WOLF, H. DUNKEN, K. MERKEL, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 290.

(7a) mit (3) kombiniert ergibt für n_0 die Beziehung

$$n_0 = n_1 \left(1 + 2 \frac{n_1}{K_{12}} + 3 \frac{n_1^2}{K_{13}} + \cdots + x \frac{n_1^r}{K_{1x}} \right). \quad (3a)$$

Wir teilen die Stoffe nach der Abhängigkeit ihrer Orientierungspolarisation von der Konzentration zunächst in zwei Gruppen ein:

1. Gruppe: Stoffe, deren Orientierungspolarisation mit zunehmender Konzentration in (dipolfreien Lösungsmitteln) monoton abfällt. Typische Vertreter sind die Ketone. Es sind Übermoleküle aller Zähligkeiten möglich; diese sind alle unpolar, nur die Einermoleküle haben ein Moment.

2. Gruppe: Stoffe, deren Polarisationskurven mit zunehmender Konzentration nicht monoton abfallen. Hierher gehören:

a) Die Fettsäuren in Kohlenwasserstoffen. Wie bereits an anderer Stelle¹⁾ gezeigt wurde, treten hier außer den Einermolekülen nur 2- und 3-zählige Übermoleküle auf.

b) Die Alkohole in Kohlenwasserstoffen, in CCl_4 , CS_2 u. dgl.: die Polarisationskurven weisen mehr oder weniger ausgeprägt Maxima und Minima auf.

Im folgenden soll die Anwendung der Formel (8) auf die beiden Gruppen von Polarisationskurven durchgeführt werden.

1. Gruppe (Keton-Typus): Haben nur die Einermoleküle ein Moment, so geht (8) über in

$$P'_{n_0} = P'_1 \cdot \frac{n_1}{n_0}. \quad (8a)$$

Da aber Übermoleküle aller Zähligkeiten möglich sein sollen, die jedoch alle unpolar vorliegen, so daß polar nur die Einermoleküle sind, gilt für n_0 Gleichung (3a):

$$n_0 = n_1 \left(1 + 2 \cdot \frac{n_1}{K_{12}} + 3 \frac{n_1^2}{K_{13}} + \cdots + x \cdot \frac{n_1^r}{K_{1x}} \right). \quad (3a)$$

Aus osmotischen Messungen gewonnene Werte der Massenwirkungskonstanten K_{12} , K_{13} , K_{14} usw. sind nur in geringem Umfang bekannt²⁾. Die dielektrischen Messungen lassen sich indes in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung darstellen, wenn Konstantengleichheit³⁾ angesetzt wird.

¹⁾ Siehe Anmerkung 2. S. 43.

²⁾ Wie zu Anm. 1. Tabelle 6. S. 304.

³⁾ H. KEMPTER und R. MECKE, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 229. K. L. WOLF, H. DUNKEN und K. MERKEL, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 292ff., 297. I. PRI-GOGINE, Thèse, Brüssel 1941.

Die zur Darstellung der Abhängigkeit der Orientierungspolarisation von der Konzentration n_0 erforderliche Kombination von (8a) und (3a) nimmt folgende spezielle Form an: Bei Konstantengleichheit geht (3a) über in

$$n_0 = n_- \cdot \left(1 + 2 \frac{n_1}{K_{12}} + 3 \left(\frac{n_1}{K_{12}} \right)^2 + \cdots + x \left(\frac{n_1}{K_{12}} \right)^x \right), \quad (3b)$$

woraus, solange $n_1/K_{12} < 1$ ist, folgt

$$n_0 \approx \frac{n_-}{\left(1 + \frac{n_1}{K_{12}} \right)^2}. \quad (9)$$

Auflösung von (9) nach n_1 und Einsetzen in (8a) ergibt schließlich

$$P'_{n_0} = P'_1 \cdot \left(\frac{K_{12}}{n_0} \right)^2 \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{n_0}{K_{12}} - \frac{1}{2} \cdot \sqrt{1 + \frac{4n_0}{K_{12}}} \right). \quad (10)$$

Durch Erweiterung mit

$$1 + \frac{2 \cdot n_0}{K_{12}} + \sqrt{1 + \frac{4n_0}{K_{12}}}$$

wird (10) übergeführt in die einfachere Form

$$P'_{n_0} = \frac{2P'_1}{1 + \frac{2n_0}{K_{12}} + \sqrt{1 + \frac{4n_0}{K_{12}}}}, \quad (10a)$$

die weiter unten auf anderem Weg abgeleitet werden wird.

2. Gruppe: a) Säure-Typus: Für den Fall, daß neben den Einermolekülen nur 2- und 3-zählige Übermoleküle auftreten¹⁾ und außerdem die Massenwirkungskonstanten nicht gleich sind, geht (8) über in

$$P'_{n_0} = P'_1 \cdot \frac{n_1}{n_0} \cdot \left(1 + a_2 \frac{n_1}{K_{12}} + a_3 \frac{n_1^2}{K_{13}} \right) \quad (8b)$$

und (3a) in

$$n_0 = n_1 \cdot \left(1 + 2 \frac{n_1}{K_{12}} + 3 \frac{n_1^2}{K_{13}} \right). \quad (3c)$$

b) Alkohol-Typus: Für diese Gruppe besteht — bei Auftreten von Übermolekülen aller Zähligkeiten — nach Aussage der osmotischen Messungen Konstantengleichheit²⁾. Somit ergibt sich für P'_{n_0} die Beziehung

$$P'_{n_0} = P'_1 \cdot \frac{n_1}{n_0} \cdot \left(1 + a_2 \frac{n_1}{K_{12}} + a_3 \left(\frac{n_1}{K_{12}} \right)^2 + \cdots + a_x \left(\frac{n_1}{K_{12}} \right)^x \right). \quad (8c)$$

Bei welchen Werten von x die Reihe praktisch abgebrochen werden kann, wird später (siehe Abb. 9) erörtert. Für n_0 gilt Gleichung (9).

¹⁾ Das ist bei den Säuren nach Aussagen der osmotischen Messungen der Fall (K. L. WOLF, H. DUNKEN und K. MERKEL, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940), Tabelle 1, S. 297.) ²⁾ Siehe Anmerkung 3, S. 49.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß die im vorhergehenden abgeleiteten Formeln für die Orientierungspolarisation auch auf anderem Wege erhalten werden können. Hierbei soll die Rechnungsweise benutzt werden, nach welcher die Mischungswärmen¹⁾ quantitativ erfaßt worden sind.

Es sei α_1 der Bruchteil an freien Einermolekülen bezogen auf n_0 ; α_2 der in 2-zähligen Übermolekülen enthaltene Bruchteil an Einermolekülen; α_x der in x -zähligen Übermolekülen enthaltene Bruchteil an Einermolekülen; oder allgemein α_x der Bruchteil der zu x -zähligen Übermolekülen assoziierten Einermoleküle.

Ist P'_x die mittlere Orientierungspolarisation von 1 Mol Einermolekülen, die zu x -zähligen Übermolekülen assoziiert sind, dann gilt für die Summe der Orientierungspolarisationen der Übermoleküle aller Zähligkeiten für die Konzentration n_0

$$P'_{n_0} = \alpha_1 P'_1 + \alpha_2 P'_2 + \alpha_3 P'_3 + \dots + \alpha_x P'_x. \quad (10)$$

Die Größen P'_1, \dots, P'_x stellen Mittelwerte dar, da für jede Zähligkeit in ihrem Moment unterschiedliche Arten von Übermolekülen auftreten können. Es sollen im folgenden wiederum nur zwei Arten angenommen werden, und zwar unpolare mit dem Index p ($\mu_{xp} < 0$) und polare mit dem Index u ($\mu_{xu} > 0$). Allgemein ist dann

$$P'_x = \beta_{xp} P'_{xp} + \beta_{xu} P'_{xu}, \quad (11)$$

wobei wiederum die β_{xp} bzw. β_{xu} für die Zähligkeit x den Bruchteil polarer bzw. unpolarer Übermoleküle (bezogen auf die Gesamtzahl der betreffenden Zähligkeit) darstellen. Da das Moment der $_{xu}$ -Glieder Null ist, bleiben nur die mit dem Index xp erhalten. Weiterhin sei deren Moment μ_{xp}^2 das q -fache des Momentquadrates der Einermoleküle μ_1^2 ; für q sind dann alle Werte außer Null möglich.

Bezieht man die Polarisation auf 1 Mol Übermoleküle, was wiederum durch den doppelten Index xx angedeutet werden soll, so ist die Orientierungspolarisation der polaren x -zähligen Übermoleküle gegeben zu

$$P'_{xxp} = \frac{4\pi N_L}{9kT} \cdot q_x \cdot \mu_1^2 \equiv q_x \cdot P'_1. \quad (12)$$

Bezieht man jetzt nicht auf 1 Mol Übermoleküle, sondern auf die Menge, die einem Mol Einermoleküle äquivalent ist, so gilt

$$P'_{xp} = \frac{1}{x} P'_{xxp} = \frac{q_x}{x} P'_1. \quad (13)$$

Wie auch bei der vorhergehenden Ableitung, soll wieder

$$j_x \cdot q_x \equiv a_x \quad (14)$$

sein; a_x ist dann wiederum das Produkt aus dem Bruchteil Mol Übermoleküle einer Zähligkeit bezogen auf die Summe aller Arten dieser Zähligkeit und aus dem Verhältnis der Momentquadrate μ_x^2 zu μ_1^2 .

Aus den Gleichungen (11), (13) und (14) folgt, daß

$$P'_x = \frac{a_x}{x} P'_1 \quad (11a)$$

ist. Schließlich ergibt Einsetzen von (11a) in (10) für die Summe der Orientierungspolarisationen der Übermoleküle aller Zähligkeiten für die Konzentration n_0

$$P'_{n_0} = P'_1 \left(\alpha_1 + \frac{a_2}{2} \alpha_2 + \frac{a_3}{3} \alpha_3 + \dots + \frac{a_x}{x} \alpha_x \right). \quad (15)$$

¹⁾ K. L. WOLF, H. DUNKEN und K. MERKEL, loc. cit.

Die Identität der Gleichungen (8) und (15) läßt sich durch Einsetzen von

$$\alpha_x = \frac{x \cdot n_1^r}{n_0} \cdot \frac{1}{K_{1x}}$$

in die zuletzt abgeleitete beweisen.

Nummehr soll die Gleichung (15) für die Berechnung der Polarisationen der einzelnen typischen Gruppen umgeformt werden.

Wie bereits an anderer Stelle abgeleitet wurde¹⁾, gelten

$$n_x = \frac{n_1^r}{K_{1x}^{r-1}} \quad \text{und} \quad \frac{x \cdot n_1^r}{n_0 \cdot K_{1x}^{r-1}} \quad (16)$$

sowie $n_1 = \alpha_1 \cdot n_0$; hieraus folgt

$$\alpha_x = x \cdot \alpha_1^r \left(\frac{n_0}{K_{1x}} \right)^{r-1} \quad (16a)$$

Andererseits ist²⁾

$$\alpha_1 = \frac{2}{1 + \frac{2n_0}{K_{12}} + \sqrt{1 + \frac{4n_0}{K_{12}}}} \quad (17)$$

(17) in (16a) eingesetzt ergibt

$$\alpha_x = x \cdot \left(\frac{n_0}{K_{1x}} \right)^{r-1} \cdot \left(\frac{2}{1 + \frac{2n_0}{K_{12}} + \sqrt{1 + \frac{4n_0}{K_{12}}}} \right)^r \quad (18)$$

1. Gruppe (Ketontypus): Unter den bereits früher bei der Ableitung der Gleichung (10a)³⁾ erwähnten Bedingungen (Übermoleküle aller Zähligkeiten sind möglich, aber nur Einermoleküle haben ein Moment) geht (15) über in

$$\bar{P}'_{n_0} = \alpha_1 P'_1 \quad (15b)$$

Da nach (16) $\alpha_1 = n_1/n_0$ ist, kann man auch schreiben

$$P'_{n_0} = P'_1 \frac{n_1}{n_0} \quad (16b)$$

Das entspricht der früher abgeleiteten Formel (8a). Wird wiederum n_1 durch n_0 und K_{12} ausgedrückt, so entsteht die für die Orientierungspolarisation der ersten Gruppe gültige Formel

$$\bar{P}'_{n_0} = \frac{2 P'_1}{1 + \frac{2n_0}{K_{12}} + \sqrt{1 + \frac{4n_0}{K_{12}}}} \quad (16c) = (10a)$$

2. Gruppe: a) Säuretypus: Unter den für diese Gruppe früher schon angegebenen Bedingungen geht (15) über in

$$P'_{n_0} = P'_1 \left(\alpha_1 + \alpha_2 \frac{a_2}{2} + \alpha_3 \frac{a_3}{3} \right) \quad (15c)$$

Da Konstantengleichheit nicht angewendet werden darf, hat Gleichung (18) für diesen Fall keine Gültigkeit. Aus (16a) und (7) folgt

$$\alpha_2 = \frac{2n_1^2}{K_{12} n_0} \quad \text{und} \quad \alpha_3 = \frac{3n_1^3}{K_{13} n_0} \quad (16d)$$

¹⁾ K. L. WOLF, H. DUNKEN und K. MERKEL, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 290 ff. ²⁾ K. L. WOLF, H. DUNKEN und K. MERKEL, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 293. ³⁾ Siehe S. 49.

Somit ist

$$\overline{P'}_{n_0} = P'_1 \cdot \frac{n_1}{n_0} \left(1 + a_2 \frac{n_1}{K_{12}} + a_3 \frac{n_1^2}{K_{12}^2} \right), \quad (19)$$

wobei für n_0 Gleichung (3c) Gültigkeit hat.

Die auf diesem Weg abgeleitete Gleichung (19) stimmt wieder mit der früher erhaltenen (8b) überein.

b) Alkoholtypus: Sind bei Konstantengleichheit Übermoleküle aller Zähligkeiten möglich, so gelten die Gleichungen (15) und (18)

$$P'_{n_0} = P'_1 \left(\alpha_1 + \alpha_2 \cdot \frac{a_2}{2} + \alpha_3 \cdot \frac{a_3}{3} + \dots + \alpha_x \cdot \frac{a_x}{x} \right), \quad (15)$$

$$\alpha_x = x \left(\frac{n_0}{K_{12}} \right)^{x-1} \cdot \left(1 + \frac{2 n_0}{K_{12}} + \sqrt{1 + \frac{4 n_0}{K_{12}}} \right)^{-x}. \quad (18)$$

II. Prüfung am experimentellen Material¹⁾.

a) Ketontypus. Abb. 1 gibt die nach Gleichung (10a) unter Verwendung der Massenwirkungskonstanten $K_{12} = 10$ errechnete Polarisationskurve für Aceton in Benzol wieder; die Übereinstimmung ist bis zu 3 mol. Lösung vollständig; bei größeren Konzentrationen treten Abweichungen zwischen 4 und 10% auf.

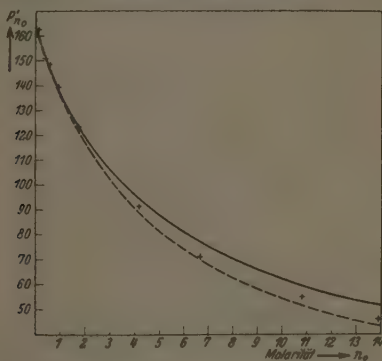


Abb. 1. Aceton in Benzol (6° C). $P'_1 = 163.8$. + Meßwerte.
berechnet mit $K_{12} = 10$. - - - berechnet mit Näherungsformel: $K_{12} = 10$.

¹⁾ Tabellarische Einzelangaben werden im folgenden nicht gemacht; diese werden eingehend in der Dissertation von F. JUDENBERG dargestellt, kritisch erörtert und durch neues und genaueres Meßmaterial ergänzt. Für die obigen Darstellungen wurden Messungen benutzt von: H. HARMS, E. BERGMANN, L. ENGEL, ST. SANDOR, O. HASSEL und A. H. UHL, G. BRIGLEB, P. S. SMITH und H. E. ROGERS.

Mit Hilfe der aus Gleichung (10a) unter Voraussetzung, daß $4 n_0/K_{12} < 1$ ist, abzuleitenden Näherungsformel

$$\overline{P'}_{n_0} = \frac{P'_1}{1 + \frac{2 n_0}{K_{12}}} \quad (10b)$$

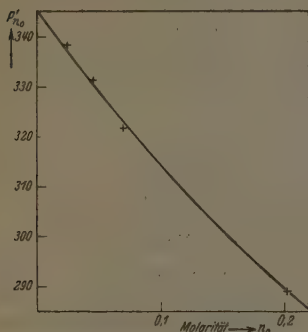


Abb. 2. Nitrobenzol in Benzol (20.7° C).

$P'_1 = 345$. + Meßwerte.
berechnet mit $K_{12} = 2$.

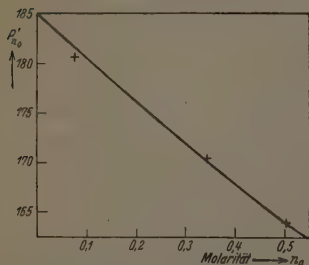


Abb. 3. Acetophenon in Benzol (18° C).

$P'_1 = 185$. + Meßwerte.
berechnet mit $K_{12} = 7.5$.

erhält man die in Abb. 1 gestrichelt dargestellte Kurve. Die Abweichung von der Beobachtung ist bei kleineren Konzentrationen größer als bei der vollständigen Formel.

In Abb. 2 und 3 sind in entsprechender Weise die Polarisationskurven von Nitrobenzol in Benzol und Acetophenon in Benzol dargestellt. Die Übereinstimmung ist hinreichend.

VAN ARKEL und SNOEK¹⁾ haben empirisch gefunden, daß für viele Stoffe folgende Beziehung gilt: (wir verwenden unsere Bezeichnungswiese)

$$p'_{n_0} = 1 + A \cdot p'_1 \cdot n_0, \quad (20)$$

wo p'_{n_0} und p'_1 die spezifischen Orientierungspolarisationen bedeuten. Diese sind mit der molaren Orientierungspolarisation durch die Gleichungen

$$p'_1 = \frac{P'_1}{V_M} \quad p'_{n_0} = \frac{\overline{P'}_{n_0}}{V_M} \quad (21)$$

verknüpft. Wir schreiben deshalb die VAN ARKELsche Gleichung in der Form

$$\frac{P'_1}{P'_{n_0}} = 1 + A \cdot \frac{P'_1}{V_M} \cdot n_0; \quad (22)$$

für einen bestimmten Stoff ist nun P'_1/V_M eine Konstante, so daß,

¹⁾ A. E. VAN ARKEL und I. L. SNOEK, Physik. Z. 33 (1932) 662; 35 (1934) 187.

wenn jeweils nur ein Stoff betrachtet wird, auch geschrieben werden kann

$$\frac{P'_1}{P'_{n_0}} = 1 + B \cdot n_0. \quad (23)$$

Unsere Näherungsformel

$$\frac{P'_1}{P'_{n_0}} = P'_1 \frac{1}{1 + \frac{2}{K_{12}} \cdot n_0} \quad (10b)$$

ergibt für den Quotienten P'_1/P'_{n_0}

$$\frac{P'_1}{P'_{n_0}} = 1 + \frac{2 \cdot n_0}{K_{12}}, \quad (10c)$$

das ist aber die VAN ARKELSche Gleichung, die zunächst mit keinem Bedeutungsinhalt erfüllte Konstante B hat hier entsprechend ihrem Wert $2/K_{12}$ die Bedeutung einer einfachen Funktion der Gleichgewichtskonstanten der Übermolekülbildung des betreffenden Stoffes. Die Schreibweise (22) der Formel für die Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation ist von VAN ARKEL gewählt worden, weil A dann eine universelle Konstante ist, d. h. mit ihr die Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation von sehr vielen Stoffen dargestellt werden kann. Aus dem Vergleich von (22) mit (10c) folgt

$$A \cdot \frac{P'_1}{V_M} = \frac{2}{K_{12}}. \quad (23a)$$

Wenn man noch berücksichtigt, daß

$$P'_1 = \frac{4\pi \cdot N_L}{9kT} \mu_1^2$$

ist, so kann man, unter Zusammenfassung aller allgemeinen Konstanten, also A , 4π usw. schreiben

$$C \cdot \frac{\mu_1^2}{V_M} = \frac{1}{K_{12}}$$

oder

$$\frac{\mu_1^2}{V_M} \cdot K_{12} = C'. \quad (24)$$

Hier sollte C' — jedenfalls im Geltungsbereich der Gleichungen (22) bis (23) — eine allgemeine Konstante sein.

Formt man (24) um zu

$$\frac{\mu_1^2}{V_M} = C' \cdot \frac{1}{K_{12}}, \quad (24a)$$

so deckt sie eine Beziehung auf, die besteht zwischen dem Dipolmoment, dem Molvolumen und der Gleichgewichtskonstanten K_{12} . Da diese definitionsgemäß bei starker Assoziation klein, bei schwacher groß ist, stellt $1/K_{12}$ das exakte Maß für die „Stärke der Assoziation“

dar. Daß diese, was bereits mehrfach mit Nachdruck betont wurde¹⁾, proportional μ_1^2 und umgekehrt proportional V_M , also dem reziproken Kubus einer linearen Dimension ist, folgt hier empirisch und ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die potentielle Energie zwischen zwei Dipolen gemäß der Formel $E_p \sim \mu_1^2/r^3$ von μ_1 und dem Kubus einer linearen Dimension, nämlich dem Abstand r der Dipole abhängt²⁾.

b) Säuretypus. Abb. 4, 5 und 6 geben die nach Gleichung (8b) für Propionsäure, Buttersäure und Essigsäure berechneten Konzentra-

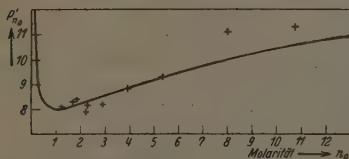


Abb. 4. Propionsäure in Benzol (6° C).

$P_1' = 66.0$. + Meßwerte.

— berechnet mit $K_{12} = 0.004$; $a_2 = 0.019$.

$K_{13} = 0.002$; $a_3 = 0.15$.

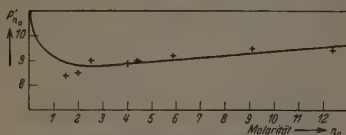


Abb. 5. Buttersäure in Benzol (6° C).

$P_1' = 66.5$. + Meßwerte.

berechnet mit $K_{12} = 0.003$; $a_2 = 0.45$.

$K_{13} = 0.01$; $a_3 = 0.30$.

tionsabhängigkeiten der Orientierungspolarisation wieder. Für Propionsäure und Buttersäure wurden die aus osmotischen Messungen³⁾ gewonnenen Massenwirkungskonstanten benutzt. Die dielektrischen Messungen für Essigsäure lassen sich mit den osmotisch ermittelten Konstanten nicht darstellen (Abb. 6: gestrichelte Kurve); dagegen wurde annähernd Übereinstimmung erreicht unter Verwendung der Konstanten für Propionsäure⁴⁾.

Es zeigt sich, daß die Orientierungspolarisation der Säuren bei kleinen aber noch meßbaren Konzentra-

tionen steil zum Dampfwert ansteigt. Damit wird auch aus dem Kurvenverlauf die Zugehörigkeit der Säuren zur Gruppe der schwachen Dipolbildner⁵⁾ deutlich: Die Abhängigkeit der Orientierungspolari-

¹⁾ K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 20. Vgl. auch H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 257. ²⁾ Auf Einzelheiten über diesen Zusammenhang wird in der Dissertation von F. JUDEMBERG näher eingegangen.

³⁾ K. L. WOLF, H. DUNKEN und K. MERKEL, loc. cit. ⁴⁾ Es ist möglich, daß die osmotischen Messungen von Essigsäure durch Anwesenheit von Wasser verfälscht sind. Dafür spricht auch, daß der Gang der Konstanten in der homologen Reihe der Säuren einen anderen Wert für Essigsäure als den osmotisch bestimmten erfordert. ⁵⁾ K. L. WOLF und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 359.

sation von der Konzentration gleicht in stärkerem Maße als bisher erwartet derjenigen der Alkohole; es ergibt sich daraus die Notwendigkeit, genaueste dielektrische Messungen bei kleinsten Konzentrationen durchzuführen¹⁾. Außerdem zeigt sich deutlich, wie vorsichtig bei Extrapolationen verfahren werden muß, da dem aus den Meßwerten in der bisher üblichen Weise extrapolierten Wert keinerlei einfache physikalische Bedeutung zukommt²⁾.

Wir weisen nochmals darauf hin, daß die Größe der Dipolmomente der einzelnen Übermolekülsorten noch unbekannt ist; dementsprechend ist auch vorläufig nicht anzugeben, welcher Bruchteil z. B. der Zweiermoleküle polar und welcher unpolar ist. Formal kommt das darin zum Ausdruck, daß in der in Gleichung (8b) eingehenden Gleichung (6i) nur das Produkt aus β_x und $q_x = a_x$ auftritt. Es wird Sache einer späteren Untersuchung sein, eine Aufteilung zu erreichen³⁾.

c) Alkoholtypus.

Abb. 7 und 8 geben den Vergleich der nach Gleichung (8c) berechneten mit den gemessenen Werten für Äthanol in Tetrachlorkohlenstoff und für Äthanol in Cyclohexan. Bei Äthanol-Tetrachlorkohlenstoff, wo die Konstantengleichheit nochmals von I. PRIGOGINE³⁾ nachgewiesen worden ist, wurde die von diesem bestimmte Konstante $K_{12} = K_{23} = K_{34} = \dots = 0.24$ Mol/Liter verwandt:

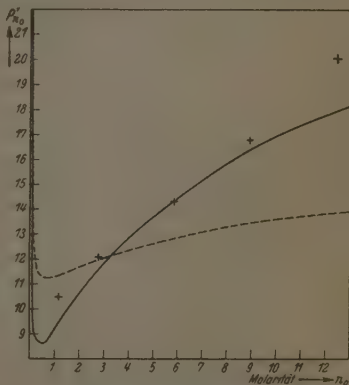


Abb. 6. Essigsäure in Benzol (6° C).

$P'_1 = 65.0$. + Meßwerte.

— berechnet mit $K_{12} = 0.004$; $a_2 = 0$.

$K_{13} = 0.002$; $a_3 = 0.31$.

- - - berechnet mit $K_{12} = 0.01$; $a_2 = 0$.

$K_{13} = 0.0012$; $a_3 = 0.105$.

¹⁾ Die Messungen sind, ebenso wie bei den Alkoholen, in Vorbereitung. Über Ergebnisse wird in der Dissertation von F. JUDENBERG berichtet. ²⁾ Man hat früher versucht, aus dem extrapolierten Wert das Dipolmoment der Doppelmoleküle zu bestimmen. Auch dieses Verfahren erscheint jetzt unzulässig. ³⁾ Über Versuche dieser Art siehe I. PRIGOGINE, Thèse, Brüssel 1941.

dabei wurde die hier berechnete Kurve unter der Annahme gewonnen, daß an polaren Molekülen nur 1- und 10-zählige vorhanden sind. Bei Äthanol in Cyclohexan (Abb. 8) wurde eine annähernde Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten unter Verwendung einer

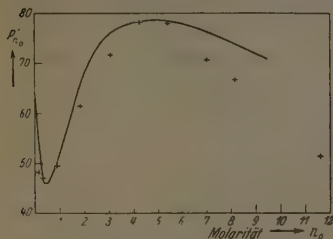


Abb. 7. Äthanol in Tetrachlorkohlenstoff (20° C). $P'_1 = 62.8$. + Meßwerte.

-- berechnet mit

$$K_{12} = K_{23} = K_{34} = \dots = 0.24.$$

$$a_2 = 3. \quad a_{10} = 212.$$

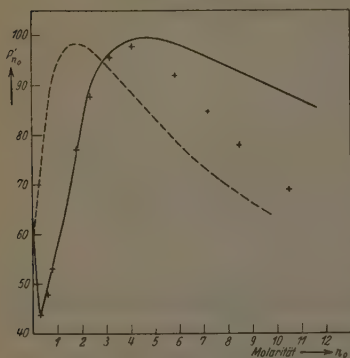


Abb. 8. Äthanol in Cyclohexan (6° C).

$$P'_1 = 62.8. \quad + \text{ Meßwerte.}$$

berechnet mit

$$K_{12} = K_{23} = K_{34} = \dots = 0.8.$$

$$a_3 = 1; \quad a_5 = 50; \quad a_6 = 10; \quad a_7 = 18.5.$$

-- berechnet mit

$$K_{12} = K_{23} = K_{34} = \dots = 0.8.$$

$$a_3 = 16; \quad a_6 = 20.$$

Konstanten $K_{12} = K_{23} = K_{34} = \dots = 0.8$ erreicht, die wesentlich größer ist als die osmotisch ermittelte (0.04). Als polare Übermoleküle gingen dabei ein 1-, 3-, 5-, 6- und 7-zählige. Daß der Abfall hinter dem Maximum auch steiler sein kann, möge die gestrichelte Kurve in Abb. 8 zeigen, welche unter Verwendung der gleichen Konstante berechnet wurde unter der Annahme, daß nur polare 3- und 5-zählige Übermoleküle vorliegen.

Es zeigt sich also, daß eine Konzentrationsabhängigkeit von der Art derjenigen der Alkohole unter Zugrundelegung der osmotisch bzw. optisch ermittelten Konstantengleichheit grundsätzlich dargestellt werden kann. Wie die Kurve sich aus den Beiträgen der einzelnen Übermoleküle zusammensetzt und wie durch Überlagerung zahlreicher solcher Einzelkurven die Lage von Maximum und Minimum resultiert, mögen Abb. 8

und 9 zeigen¹⁾. Versuche, durch genauere Rechnung eine quantitativere Übereinstimmung von Maximum und Minimum zwischen gerechneter und beobachteter Kurve zu erreichen, erscheinen verfrüht, solange bei kleinsten Konzentrationen nicht genauere Messungen über den Kurvenverlauf vorliegen. Erst wenn Messungen bei Konzentrationen von $n_0 < 0.5$ in hinreichender Zahl und Genauigkeit vorliegen, wird es möglich sein, bestimmtere Aussagen über Art und Zahl der beteiligten Übermoleküle zu machen. Des weiteren wird auch erst dann die Frage zu erörtern sein, ob für die

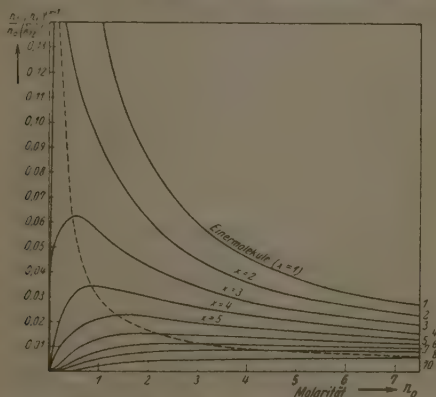


Abb. 9. $K_{12} = K_{23} = K_{11} = \dots = 0.24$. $a_2 = a_3 = a_4 = \dots = 1$.

Darstellung der dielektrischen Messungen immer die gleichen Konstanten K benutzt werden können wie für die osmotischen Messungen oder ob Unterschiede auftreten, welche den osmotischen und Leitfähigkeitskoeffizienten bei Elektrolyten entsprechen. Gerade zur Entscheidung dieser Frage werden Messungen bei kleinsten Konzentrationen erforderlich sein, da die Festlegung des Minimums weniger durch solche Koeffizienten bestimmt werden dürfte als die des Maxi-

¹⁾ Die gestrichelte Kurve in Abb. 9 verbindet die Maxima der Teilpolarisationskurven (Beiträge der Übermoleküle verschiedener Zahligkeit). Die Abbildung mag hinreichend deutlich machen, wie die Lage des Minimums und Maximums der gesamten Polarisationskurve durch die Art der Verteilung des Dipolstoffes auf die verschiedenen Übermolekülsorten bestimmt ist.

mums. Die Frage der Koeffizienten wird insbesondere bei den Alkoholen vordringlich, während bei den Ketonen und Säuren zugehörigen Kurven — wie aus den Abb. 1 bis 6 hervorgeht — selbst die dielektrischen Konstanten der reinen Flüssigkeiten mit Hilfe der osmotischen Konstanten annähernd errechnet werden können.

Aus unseren Untersuchungen an den Stoffen, deren Orientierungspolarisation mit zunehmender Konzentration monoton abfällt, folgt eine praktisch bedeutsame Methode, die für die Bestimmung von Dipolmomenten benötigte Orientierungspolarisation bei unendlicher Verdünnung aus Meßwerten zu berechnen. Bisher ging man bei der Bestimmung der Orientierungspolarisation für unendliche Verdünnung meist so vor, daß man für einige sehr kleine Konzentrationen die Orientierungspolarisation des gelösten Stoffes bestimmte und dann die gefundenen Werte auf die Konzentration $n_0 = 0$ graphisch extrapolierte. Dabei mußte man die in dem Wesen der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten (Differenzmessung) liegende, bei kleinen Konzentrationen verhältnismäßig große Ungenauigkeit mit in Kauf nehmen. Da nunmehr mit unseren Gleichungen (10a) oder (10b) eine Beziehung zwischen der Orientierungspolarisation P'_1 bei unendlicher Verdünnung, der Konzentration n_0 und der Orientierungspolarisation P'_{n_0} bei der Konzentration n_0 gegeben ist, kann man auch die mit größerer Genauigkeit ausführbaren Messungen bei mittleren Konzentrationen zu der Bestimmung von P'_1 mit heranziehen. Theoretisch brauchte man überhaupt nur bei zwei Konzentrationen P'_{n_0} zu messen, um die beiden Unbekannten P'_1 und K_{12} zu finden; praktisch wird man noch andere Meßpunkte zur Kontrolle mit hinzunehmen.

Bei mäßigen Ansprüchen an die Genauigkeit kann das Dipolmoment bei Stoffen vom Acetontypus sogar allein aus der Kenntnis der Orientierungspolarisation der unverdünnten Flüssigkeit, ihrer Normalität und der Konstanten K_{12} , d. h. bei Kenntnis der Konstanten schon aus der Kenntnis der Dichte und der Dielektrizitätskonstanten der reinen Flüssigkeit ermittelt werden. Als Beispiel diene die Berechnung des Dipolmomentes von Aceton. Die Normalität von reinem Aceton ist 13'9, seine Orientierungspolarisation 46'0. Mit Hilfe der Gleichung

$$P'_1 = \overline{P'_{n_0}} \left(1 + \frac{2 n_0}{K_{12}} \right)$$

erhält man den Wert von 174 für P'_1 und damit ein Dipolmoment von 2'80 e.s.E. gegenüber 2'73 e.s.E. aus der wie üblich auf unend-

liche Verdünnung extrapolierten Orientierungspolarisation der verdünntesten Lösungen.

Das wesentlichste Ergebnis scheint uns zu sein, daß man überhaupt den Konzentrationsverlauf der Orientierungspolarisation mit dem Massenwirkungsgesetz erfassen kann. Bei den Stoffen, deren $P'_{90} \cdot n_0$ -Kurven wie beim Aceton verlaufen, stellt sich heraus, daß die gemessene Orientierungspolarisation nur von den in der Lösung noch vorhandenen Einermolekülen herrührt. Die in die Berechnung eingehende Annahme der Gleichheit der Konstanten K_{12} , K_{23} , K_{34} usw. ist hier nicht durch unabhängige Messungen besonders belegt. Da die Gleichung (1a) aber nur unter Annahme von Konstantengleichheit mit Hilfe der Summenformeln für die dann auftretenden konvergenten Reihen abgeleitet werden kann, hätte man die Konstantengleichheit auch als Ergebnis eines Massenwirkungsgesetzansatzes für die Assoziation mit zunächst unbekannten Konstanten K_{12}, \dots erhalten, wenn man die dann aufzustellenden Gleichungen höheren Grades gelöst hätte, was jedoch praktisch nur nach einer Näherungsmethode möglich wäre.

Bei den Säuren ergibt sich die erwähnte auffällige Tatsache, daß der gemessene fast geradlinige Verlauf der Orientierungspolarisation sich nur so durch unsere Berechnung darstellen läßt, daß die berechnete Kurve die für unendliche Verdünnung bzw. den Gaszustand beobachtete, weit über den selbst bei kleinsten endlichen Konzentrationen gemessenen Werten liegende Orientierungspolarisation einschließt. Die von verschiedenen Verfassern aus Lösungen ermittelte Polarisation rührt dann, da die Doppelmoleküle nur wenig zur Polarisation beitragen, praktisch von den wenigen in der Lösung vorhandenen Dreiermolekülen her.

Bei den Alkoholen läßt sich, wie gezeigt wurde, die Orientierungspolarisation grundsätzlich mit Hilfe der aus osmotischen oder optischen Messungen gewonnenen Gleichgewichtskonstanten in die auf die verschiedenen Übermoleküle entfallenden Anteile zerlegen. Es ist jedoch zunächst noch schwer zu verstehen, daß die Überhöhung der Polarisationskurve durch Übermoleküle so hoher Zähligkeiten bedingt werden soll. Daß mindestens Vierermoleküle vorhanden sein müssen, wurde jedoch bereits früher gezeigt¹⁾; daß noch wesentlich höherzahlige Übermoleküle in dipollosen Lösungsmitteln vorhanden sind.

¹⁾ O. FUCHS und K. L. WOLF, loc. cit.

folgt aus Molekulargewichtsmessungen, aus denen hervorgeht, daß z. B. für eine Lösung von Äthanol in Cyclohexan, in welcher 6 Moleküle Äthanol auf 94 Moleküle Cyclohexan entfallen, das mittlere Molekulargewicht des Äthanolis bereits das fünffache desjenigen des Einzelmoleküls ist¹⁾. D. h. aber, daß, da es sich hier um ein mittleres Molekulargewicht handelt, bereits bei so kleinen Konzentrationen wesentlich höherzählige Übermoleküle vorhanden sein müssen. Daran, daß Übermoleküle verhältnismäßig großer Zähligkeit (Nebenvalenzhochpolymere) vorliegen²⁾ und deren Bildung mit dem Massenwirkungsgesetz erfaßt werden kann, ist nicht mehr zu zweifeln. Offen ist lediglich meist noch die Frage, wieweit diese polar und wieweit sie unpolar sind. Hier können nur neue und vielfältigere Messungen weiter führen, für deren Planung die jetzt qualitativ und quantitativ erhärtete Tatsache, daß in Lösungen von Dipolstoffen in dipollosen Lösungsmitteln konzentrations- und temperaturabhängige Gleichgewichte von Übermolekülen vorliegen, die Grundlage darstellen wird.

Die VAN ARKELSche Beziehung — Gleichung (22) — läßt sich auch auf Grund der DEBYESchen Vorstellung von der Rotationsbehinderung ableiten³⁾, während die Orientierungspolarisation der Alkohole durch die Theorie der Rotationsbehinderung nicht erfaßt wird. Da die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes sowohl den VAN ARKELSchen Typus (Ketontypus) wie den Alkoholtypus umfaßt, entsteht die Frage inwieweit beide Auffassungen sich decken. Das Massenwirkungsgesetz läßt sich statistisch ableiten; es hat in unserem Fall Sinn, solange wie die Übermoleküle eine Lebensdauer haben, die sie viele thermische Stöße überleben läßt. Dagegen wird die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes fraglich, wenn bei der Wechselwirkung zweier Moleküle zwar Potentialmulden auftreten, diese aber so flach sind, daß die durch diese Wechselwirkung verknüpften Gebilde nur noch eine Lebensdauer haben, welche von der

¹⁾ K. L. WOLF und E. STEURER, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 359. ²⁾ Einen analogen Fall hat G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. 47 (1941) 73 entdeckt; aus den diesbezüglichen Erscheinungen folgt eindringlich, wie stark die Nebenvalenzhochpolymeren die Eigenschaften der Lösungen bestimmen. Über die unserer rechnerischen Behandlung (K. L. WOLF, H. DUNKEN und K. MEKKEL, loc. cit.) entsprechende Bearbeitung des Problems mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes siehe H. ECKER, Kolloid-Z. 92 (1940) 56. ³⁾ H. MÜLLER, Physik. Z. 36 (1935) 371; 38 (1937) 493.

Größenordnung der thermischen Stoßdauer ist. Bei Aceton ist nun die Massenwirkungskonstante sehr groß; das Gleichgewicht* liegt sehr stark auf der Seite der Einermoleküle, die Lebensdauer der auf der Wechselwirkung zweier Ketonmoleküle beruhenden Übermoleküle ist sehr klein. Es taucht die Frage auf, ob hierin der Grund zu suchen ist, daß der Ketontypus sowohl durch die Theorie der Rotationsbehinderung wie durch den Massenwirkungsansatz in gleicher Weise erfaßt werden kann. Ob bei noch geringerer Wechselwirkung der Massenwirkungsansatz in die Theorie der Rotationsbehinderung stetig übergeht, bedarf besonderer Untersuchung.

Halle, Physikalisches-Chemisches Institut der Universität.

Röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchung der Vorgänge beim Vermahlen von Cellulose¹⁾.

Von

K. Hess, H. Kiessig und J. Gundermann.

(Mit 16 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 18. 3. 41.)

Die durch mechanische Zertrümmerung von organischen hochmolekularen Stoffen bewirkten Zustandsänderungen werden am Beispiel von Cellulosefasern (Fichtenzellstoff) näher untersucht. Durch übermikroskopische Aufnahmen wird die Aufteilung zu Grundfibrillen von 100 bis 750 Å Dicke gezeigt. Durch röntgenographische Untersuchung ergibt sich, daß der gittergeordnete Zustand in den Fibrillen verschwunden ist. Die Gitterordnung läßt sich durch Behandlung mit Wasser wieder herbeiführen, wobei aber nicht natürliche Cellulose, sondern Hydrat-cellulose zurückgebildet wird. Der bei der Mahlung erfolgende Viscositätsabfall geht auf Vorgänge zurück, die sich innerhalb der Grundfibrillen abspielen. Durch fortgesetzte Mahlung werden die Grundfibrillen gekräuselt und zu Klumpen verfilzt, ohne daß dabei ein weiterer Bruch der Fibrillen erkennbar ist. Für die Änderung der Eigenschaften der Mahlprodukte ist nicht nur die Oberflächenvergrößerung, sondern auch die im Innern der Grundfibrillen auftretende Zustandsänderung wesentlich.

1. Einleitung.

Die mechanische Zertrümmerung von organischen hochmolekularen Stoffen bewirkt in Abhängigkeit vom Zertrümmerungsgrad eine erhebliche Änderung ihrer Eigenschaften, die sich, wie von verschiedenen Seiten festgestellt worden ist, auf die chemische Angreifbarkeit der Stoffe²⁾, ihr Verhalten gegen Lösungsmittel³⁾ sowie auf eine starke Verminderung der Viscosität ihrer Lösungen⁴⁾ be-

¹⁾ Die röntgenographischen Versuche sind von H. KIESSIG ausgeführt worden, die elektronenoptischen Versuche von J. GUNDERMANN mit dem Siemens-Übermikroskop im physikalischen Laboratorium der I.G. Farbenindustrie, Werk Höchst. Wir danken der I.G. Farbenindustrie für ihr förderndes Interesse bei der Durchführung der elektronenmikroskopischen Untersuchung. ²⁾ K. HESS, K. PH. JUNG und K. E. HEUMANN, Naturwiss. 27 (1940) 770. ³⁾ P. P. v. WEIMARN, Kolloid-Z. 4 (1909) 123, 198. J. R. KANAGY und M. HARRIS, Bur. Stand. Journ. Res. 14 (1935) 563. J. LÖBERING und J. HILBER, Ber. dtsh. chem. Ges. 73 (1940) 1382. Vgl. in übrigen die zusammenfassende Darstellung von A. CHWALLA, Kolloid-Beih. 31 (1930) 222. ⁴⁾ P. WAENTIG, Kolloid-Z. 41 (1927) 152. H. STAUDINGER und W. HEUER, Ber. dtsh. chem. Ges. 67 (1934) 1159. H. STAUDINGER und E. DREHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 69 (1936) 1091. H. STAUDINGER, E. DREHER und A. AF EKENSTAM, Ber. dtsh. chem. Ges. 69 (1936) 1099. E. STEURER, Z. physik. Chem. (B) 47 (1940) 127, 143.

zieht. Auf welche Ursachen diese Eigenschaftsänderungen im einzelnen zurückzuführen sind, ist noch nicht bekannt. Man wird zunächst der Auffassung zuneigen, daß das Wesen der Eigenschaftsänderungen auf einer bei der mechanischen Behandlung erfolgenden Teilchenzerkleinerung beruht, wodurch die reagierenden Oberflächen vergrößert werden. Um die Zusammenhänge näher kennen zu lernen, haben wir zunächst die Vermahlung von Cellulosefasern eingehender untersucht und berichten im folgenden über Ergebnisse, die für eine Aufklärung der Mahlwirkungen von Bedeutung sind.

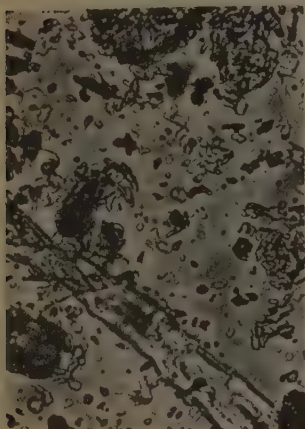
Es wurde beobachtet, daß bei trockenem Vermahlen von Cellulose in einer Schwingmühle (Laboratoriumsmodell „Vibrator“) schon nach verhältnismäßig kurzer Mahldauer die Röntgeninterferenzen der Cellulose vollständig verschwinden und statt dessen nur ein breiter Interferenzring erscheint, wie er bei amorphen Stoffen bekannt ist. Das Verschwinden des Röntgenbildes kann durch Teilchenverkleinerung oder durch starke Gitterdeformation verursacht sein. Um festzustellen, inwieweit im vorliegenden Falle das Verschwinden des Röntgenbildes durch eine der beiden Ursachen bedingt ist, wurde neben den Röntgenversuchen durch licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen die Teilchenzerkleinerung untersucht.

2. Lichtmikroskopische Beobachtung.

Die Verfolgung des Mahlvorganges im Lichtmikroskop in Abhängigkeit von der Zeit zeigt, daß bereits nach kurzer Mahldauer neben den mehr oder weniger angegriffenen Fasern Mahlgut von hauptsächlich der Korngröße $\varnothing = 1$ bis 10μ vorhanden ist; vgl. Abb. 1 und 2 nach 1- bzw. 28stündiger Mahldauer; in beiden Aufnahmen ist kein wesentlicher Unterschied im Zerkleinerungsgrad des Mahlgutes zu erkennen. In Abb. 3 bis 6¹⁾ sind Beispiele für das nach 1stündiger Mahldauer noch im Faserverband vorliegende Material wiedergegeben, woraus hervorgeht, daß das zerkleinerte Gut in der Schwingmühle entsprechend der Wirkungsweise dieses Gerätes unter Lockerung des Gefüges aus der Faserwand herausgeschlagen wird (vgl. z. B. die in Abb. 3 erkennbaren Löcher in der Faserwand), und daß die Fasern, wie aus Abb. 4 bis 6 erkennbar ist, an entsprechend geschwachten Stellen zerreißen. Die noch vorhandenen faserigen Anteile im Mahlgut sind bei Fichtenzellstoff nach etwa 2 Stunden, bei Ramie nach etwa 6 Stunden Mahldauer verschwunden. Das bei un-

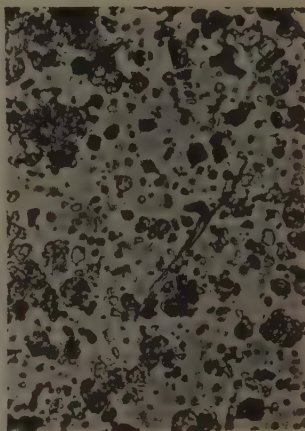
¹⁾ Diese Aufnahmen sind von Herrn Dr. W. GRAMBERG hergestellt worden.

vollständiger Vermahlung noch vorhandene faserige Material (Unterbrechung der Mahlung bei Zellstoff nach 15 Minuten, 30 Minuten und 1 Stunde) zeigt keine Änderung der Röntgeninterferenzen gegenüber den unbehandelten Ausgangsfasern, so daß offenbar die Zer-



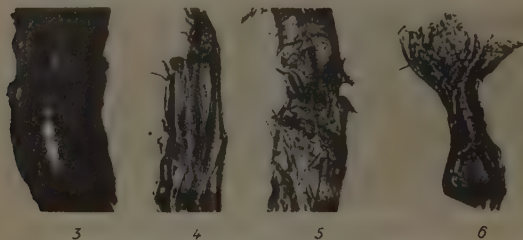
10 μ

Abb. 1. Lichtoptische Aufnahme von Fichtenzellstoff nach 1stündiger Mahldauer (Vergr. 400:1).



10 μ

Abb. 2. Wie Abb. 1 nach 28stündiger Mahldauer (Vergr. 400:1).



3

4

5

6

Abb. 3 bis 6. Zwischenstadien der Fasern (Fichtenzellstoff) bei der Zertrümmerung in der Schwingmühle (Vergr. bei 3 262fach, bei 4 350fach, bei 5 210fach, bei 6 105fach).

störung des Faserverbandes der Zerstörung des Gitters vorangehen muß. Die zur Zerstörung des Gitters notwendigen Kräfte sind so groß, daß hierbei auch der Faserverband zerstört wird.

3. Elektronenmikroskopische Beobachtung.

Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden die Präparate von 1 und 28 Stunden gemahlenem Fichtenzellstoff herangezogen. In der Probe mit 1stündiger Mahldauer (Aschengehalt 1·1%) sind bereits die Röntgeninterferenzen der Cellulose völlig verschwunden. Bei 28stündiger Mahldauer (Aschengehalt 5·8%) ist im Röntgenbild gegenüber den bei 1stündiger Mahldauer kein Unterschied zu erkennen, dagegen unterscheiden sich beide Präparate noch wesentlich in ihrer Viskosität der Lösungen in Kupferoxydammoniak, indem nach 1stündiger Mahldauer ein Viskositätsabfall von $[\eta] = 3·6$ bei der Ausgangsfaser auf $[\eta] = 2·05$ und nach 28stündiger Mahldauer auf $[\eta] = 0·4$ beobachtet wird (vgl. Abb. 16).

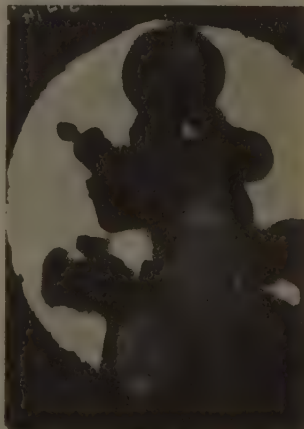


Abb. 7. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Teilchen (Fichtenzellstoff) nach 1stündiger Mahldauer.

Während die in den beiden Präparaten lichtoptisch zum Ausdruck kommenden Teilchen der Größe 1 bis 10μ für eine elektronenmikroskopische Untersuchung zu grob sind (man erhält nur Bilder nach Art der Abb. 7), enthält das Präparat nach 28stündiger Mahldauer neben dem groben Hauptanteil eine Menge feineres Material mit sehr eindrucksvollen Struktureinheiten (Abb. 8, 8a, 9, 9a, 10 und 10a), wobei die mit a bezeichneten Figuren stärkere Vergrößerungen darstellen (21500:1 gegenüber 7000:1). Aus Abb. 8 und 8a geht besonders deutlich hervor, daß die durch die mechanische Wirkung entstandenen Teilchen eine fadenförmige Struktur haben, die zu feineren länglichen Einheiten aufgespalten sind. Die durch



Abb. 8. Aufgesplissenes Bündel aus Grundfibrillen (Vergr. 7000:1).



Abb. 8a. Grundfibrillen von 300 bis 750 Å Dicke (Vergr. 21500:1).

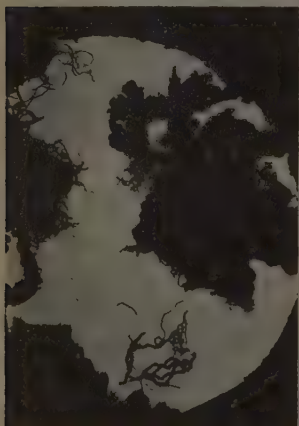


Abb. 9. Klumpenbildung durch Verfilzung der Grundfibrillen (Vergr. 7000:1).

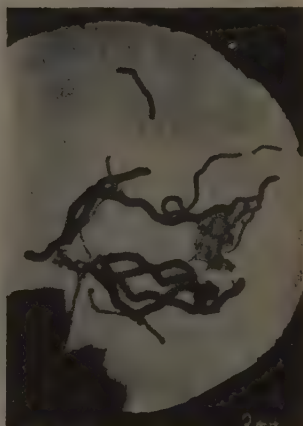


Abb. 9a. Kräuselung der Grundfibrillen (Vergr. 21500:1).

die Aufspaltung freigelegten Teilchen sind von verhältnismäßig gleichmäßiger Form, und man gewinnt den Eindruck, daß sie die Grundeinheiten darstellen, aus denen die Fasern aufgebaut sind. An diesen Einheiten, die als Grundfibrillen bezeichnet werden sollen, fällt auf, daß die Bruchflächen praktisch glatt sind und stets senkrecht zur Fibrillenachse verlaufen, so etwa wie dünne Glasfäden oder längliche Kriställchen brechen. Man hat daher von diesen Grundfibrillen den Eindruck, daß bei ihnen die Längsspaltbarkeit der Fasern aufhört, und daß ein weiteres mechanisches Zerkleinern des Materials in einem Zerbrechen der Grundfibrillen in kurze Teile besteht.



Abb. 10. Faseriges Teilchen mit verfilzten Grundfibrillen an der Oberfläche (Vergr. 7600:1).



Abb. 10a. Abb. 10 lichtoptisch nachvergrößert auf 21000:1; Grundfibrillen von 100 bis 750 Å Dicke.

Abb. 8 bis 10. Elektronenmikroskopische Aufnahme der kleinsten Teilchen von 28 Stunden gemahlenem Fichtenzellstoff.

Aus Abb. 8a, 9a und 10a geht hervor, daß die Grundfibrillen eine verschiedene Dicke besitzen, indem neben Fibrillen sehr gleichmäßiger Dicke (300 bis 500 Å) auch solche von größerer (bis 750 Å) und kleinerer Dicke (bis 100 Å) vorkommen.

In Abb. 9 bzw. 9a erkennt man Grundfibrillen, die nicht mehr faserartig verbunden sind und die im Gegensatz zu den glatt gestreckten Grundfibrillen der Abb. 8a eine Kräuselung aufweisen. Es ist anzunehmen, daß die Grundfibrillen, nachdem sie sich aus der faserigen Vereinigung gelöst haben, durch die weitere Mahlwirkung eine Verbiegung bis zu weitgehender Kräuselung erleiden, die, wie aus dem oberen Teil der Abb. 9 besonders deutlich hervorgeht, Anlaß zu einer Verfilzung gibt, wodurch die Bildung größerer kompakter Klumpen bedingt wird. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Verfilzung die Grundfibrillen vor einer weiteren Zerkleinerung durch Bruch schützt, indem die Stöße in der Schwingmühle auf die Einzel-fibrille in den Klumpen gedämpft werden. Ein Zerbrechen der Grundfibrillen nach ihrer Abtrennung aus dem Faserverband erfolgt offenbar nur so lange, als sie sich noch nicht durch den Verfilzungsvorgang zu Klumpen vereinigt haben.

In Abb. 10 liegt offenbar der Fall vor, bei dem ein noch größeres Faserteilchen ähnlich wie in Abb. 8a zu den Grundfibrillen aufgesplissen ist, während an der Oberfläche des Teilchens schon Verkräuselung und Verfilzung eingetreten ist. Dabei läßt sich allerdings nicht entscheiden, ob die verfilzten Teilchen nicht sekundär durch die Mahlwirkung an das ursprüngliche Faserteilchen herangeschlagen worden sind.

Bei manchen Grundfibrillen erkennt man in der Längsrichtung eine periodische Unterteilung, wobei die Periode etwa dem Fibrillendurchmesser entspricht, also von der Größenordnung 500 Å ist¹⁾ (vgl. z. B. das Fibrillenstück im rechten oberen Quadranten der Abb. 9a, das weitgehend eine Perlschnurstruktur zeigt)²⁾.

Folgerungen aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen. Die beschriebenen Aufnahmen sind nach zwei Richtungen hin von Interesse, indem sie einerseits im Rahmen der vorliegenden Arbeit einen weitgehenden Einblick in den Zertrümmerungsvorgang bei der Schwingmahlung von Cellulose vermitteln und

¹⁾ Über diese Erscheinung, die für den Aufbau der Cellulose von besonderer Bedeutung sein dürfte, wird in einem anderen Zusammenhang Näheres berichtet.

²⁾ Die Erscheinung ist in der Originalaufnahme wesentlich besser als in der Abb. 9a zu erkennen.

andererseits zeigen, daß die Mahlprodukte geeignete Objekte für die elektronenoptische Erschließung des Celluloseaufbaues sind. Während die lichtoptische Untersuchung über eine bestimmte Grenze der Zertrümmerung hinaus keine Aussage mehr ermöglicht (man vgl. z. B. Abb. 1 und 2), zeigen die elektronenmikroskopischen Aufnahmen einen sublichtmikroskopischen Anteil, der anzeigt, daß man neben einer anfänglichen Grobzertrümmerung der Fasern zwischen zwei grundsätzlich verschiedenen, für das Verständnis der Mahlwirkungen bei Fasern wichtigen Vorgängen unterscheiden muß: 1. die Aufspaltung der Fasern zu den Grundfibrillen und ihre Abtrennung voneinander, 2. die Verbiegung bzw. Kräuselung der Grundfibrillen und ihre nachfolgende Verfilzung und Klumpenbildung. Der zweite Vorgang ist die Ursache dafür, daß die Vermahlung nicht über eine weitergehende Zertrümmerung der Grundfibrillen hinausgeht und deshalb bei einem gewissen Stadium zum Stillstand kommt.

Gegenüber den von verschiedenen Seiten¹⁾ unternommenen Versuchen, auf elektronenmikroskopischem Wege einen tieferen Einblick in den Faserfeinbau zu gewinnen, bei denen bisher nur sehr widerspruchsvolle und wenig befriedigende Beobachtungen gemacht worden sind, zeigen die durch längere Schwingmahlung erhaltenen Präparate, daß die Cellulose (Fichtenzellstoff²⁾) aus Grundfibrillen aufgebaut ist, deren Durchmesser zwischen 100 und 750 Å schwanken und die durch mechanische Einwirkungen nicht mehr aufspaltbar sind. Daneben ist in einigen Fibrillen eine Längsperiode von etwa 500 Å zu erkennen, über deren Bedeutung vorerst noch keine weiteren Aussagen gemacht werden können.

R. MELDAU³⁾ hat schwinggemahlene Zerkleinerungsprodukte von Buchenholzmehl und Hickoryholzmehl im Übermikroskop untersucht und Teilchen beobachtet, die keinerlei faserige Strukturen erkennen lassen, sondern die „aus unregelmäßig aufeinander geschichteten rundlichen Häuten verschiedener Dicke bestehen“. Möglicherweise handelt es sich in diesen schwinggemahlenden Präparaten um Produkte, die schon weitgehend durch den Mahlvorgang deformiert worden sind, so daß ursprünglich vorhandene Strukturen nicht mehr erkannt werden. Zur Erschließung von stoffbedingten Strukturen durch über-

¹⁾ D. BEISCHER, Z. Elektrochem. **46** (1940) 555. H. RUSKA, Kolloid-Z. **92** (1940) 276. H. RUSKA und M. KRETSCHMER, Kolloid-Z. **93** (1940) 163. ²⁾ Die analoge Untersuchung anderer Faserarten behalten wir uns vor. ³⁾ R. MELDAU, Z. Ver. dtsh. Ing. Beiheft Verfahrenstechnik **1940** (Heft 4), S. 103.

mikroskopische Betrachtung von schwinggemahlenen Pulvern ist es unerlässlich, wie in der vorliegenden Untersuchung möglichst verschiedenartige Stadien der Zertrümmerung zu untersuchen.

4. Röntgenographische Untersuchung.

Während das elektronenmikroskopische Bild als äußerste Wirkung der mechanischen Behandlung die Aufteilung zu den Grundfibrillen erkennen läßt, zeigt das Röntgendiagramm in den scheinbar unveränderten Grundfibrillen noch weitergehende Wirkungen der mechanischen Behandlung, indem in den Grundfibrillen die Gitterstruktur zerstört ist.

Die durch elektronenmikroskopische Untersuchung festgestellte minimale Teilchengröße, die in den durch mechanische Wirkungen nicht mehr weiter aufspaltbaren Grundfibrillen gegeben ist (100 bis 750 Å), kann nicht die Ursache für das Verschwinden des Röntgenbildes sein, weil nach der Erfahrung Teilchen von diesen Durchmessern noch gute Röntgeninterferenzen geben. Die Breite der Grundfibrillen ist noch etwa eine Größenordnung größer, als für die Breite der Cellulosekristallite in den natürlichen unbehandelten Fasern geschätzt worden war¹⁾. Das beobachtete Verschwinden des Röntgendiagramms muß daher auf eine weitgehende Zerstörung des Cellulosegitters durch die mechanischen Einflüsse zurückgeführt werden.

Daß es sich bei dem Verschwinden des Röntgenbildes ausschließlich um eine Gitterdeformation handelt, wird unabhängig von den elektronenoptischen Aufnahmen durch die weitere Beobachtung erwiesen, nach der das Cellulosegitter durch milde Einflüsse, wie z. B. beim Berühren mit kaltem Wasser, wieder zurückgebildet werden kann. Im folgenden werden zunächst Einzelheiten über die Gitterstörung und Gitterrückbildung berichtet.

Gitterstörung beim Mahlen von Cellulosefasern. In Abb. 11 ist das Röntgendiagramm der Ausgangsfaser des verwendeten Fichtenzellstoffes und in Abb. 12 das nach 1 stündiger Mahldauer dieses Zellstoffes wiedergegeben. Der Effekt erweist sich von der Faserart unabhängig, wie aus der Untersuchung verschiedener Zellstoffe sowie von Ramie hervorgeht. Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch bei mercerisierten Fasern und künstlichen Fäden aus Cellulose, z. B. Viscose-Seide.

Bei der Untersuchung der Erscheinung in Abhängigkeit von der Mahldauer wurde festgestellt, daß die Interferenzen des Gitters

¹⁾ K. H. MEYER und H. MARK, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Leipzig 1930. S. 118f.



Abb. 11. Röntgendiagramm von Fichtenzellstoff ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Abstand 40 mm).

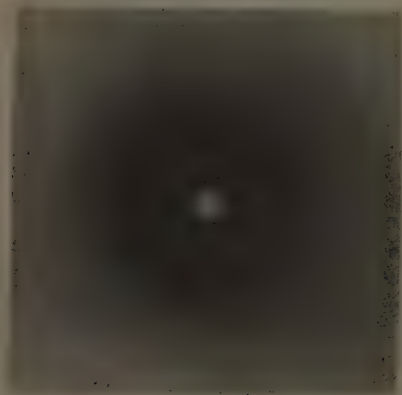


Abb. 12. Röntgendiagramm von Zellstoffpulver nach 1-stündiger Mahldauer. Der scharfe Interferenzring ist durch abgeriebenes Porzellan bedingt.

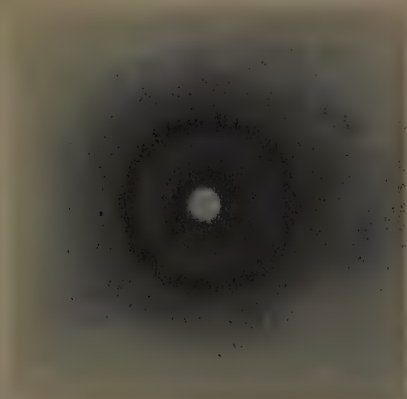


Abb. 13. Röntgendiagramm von gemahlenem Fichtenzellstoff (Mahldauer 16½ Stunden) nach Rekristallisation in Wasser bei 20°; der ungleichmäßig geschwärzte Ring ist durch abgeriebenes Porzellan bedingt.

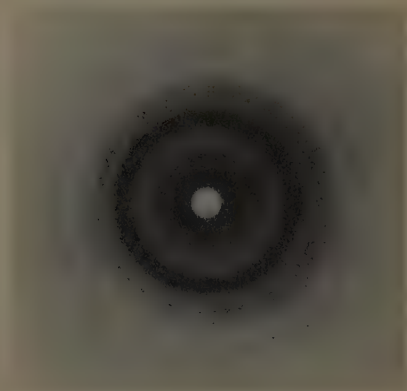


Abb. 14. Röntgendiagramm von Abb. 13 nach Rekristallisation in Wasser bei 100°.

ziemlich gleichmäßig verschwinden, und daß eine Änderung im Diagramm bei fortgesetzter Mahldauer nicht mehr auftritt, nachdem alle Interferenzen verschwunden sind, was bereits nach einer Mahldauer von 1 Stunde der Fall ist.

Versuche zur Rekristallisation: Versuche in Wasser. Es wurde die auffallende Beobachtung gemacht, daß bereits beim Berühren des Mahlgutes mit kaltem Wasser wieder ein kristalliner Zustand hergestellt wird, wobei aber nicht natürliche Cellulose zu-

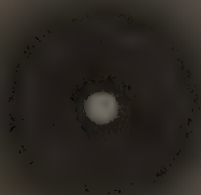


Abb. 15. Röntgendiagramm von *T*-Cellulose nach Rekristallisation in Wasser bei 200°.

rückgebildet wird, sondern Hydratcellulose entsteht. Die rekristallisierten Präparate wurden dabei vor der Röntgenaufnahme mit Alkohol und Äther entwässert und schnell im Exsiccator getrocknet. In Abb. 13 ist das Röntgendiagramm des mit Wasser von Raumtemperatur während 16 Stunden in Berührung gebrachten Mahlgutes des Fichtenzellstoffes wiedergegeben. Diese Gitterordnung tritt auch bereits nach 1stündiger Behandlung mit Wasser auf.

Gegenüber dem normalen Diagramm von Hydratcellulose sind die Interferenzen A_3 und A_4 im allgemeinen nicht deutlich getrennt, was wohl auf eine noch nicht ideale Ordnung zurückgeführt werden dürfte. Behandelt man das Mahlgut mit Wasser von 100°, so treten gut ausgebildete Röntgendiagramme von Hydratcellulose auf (Abb. 14).

Hier liegt also eine Umwandlung von natürlicher Cellulose in Hydratcellulose vor, die bisher nur mit chemischen Reagenzien z. B. über die Bildung von Natroncellulose als Zwischenstufe zu erreichen war.

Beim Erwärmen auf 200° in Wasser unter Druck bildet sich eine neue Modifikation der Cellulose (Abb. 15), die wir Hochtemperaturcellulose (T) nennen und über die in einer besonderen Mitteilung Näheres berichtet wird¹⁾.

Die T -Cellulose ist hauptsächlich dadurch charakterisiert, daß an Stelle der beiden Interferenzen A_1 und A_2 von natürlicher Cellulose nur 1 Interferenzring auftritt, der wegen seiner Schärfe keine Verwaschung der Reflexe A_1 und A_2 darstellen kann.

Diese Beobachtungen beziehen sich auf Produkte nach längerer Mahldauer (oberhalb etwa 15 Stunden).

Die Rekristallisationsversuche in Abhängigkeit von der Mahldauer.

Während im Röntgenbild nach etwa 1stündiger Mahldauer bzw. auch schon in kürzerer Zeit, keine Änderungen mehr wahrnehmbar sind, beobachtet man eine Abhängigkeit der Rekristallisationseffekte von der Mahldauer, die im wesentlichen darin bestehen, daß sich die Interferenzen der Hydratcellulose erst allmählich mit fortschreitender Mahldauer ausbilden, und daß bei kleiner Mahldauer auch Interferenzen der natürlichen Cellulose zurückgebildet werden können. Die Verhältnisse sind schematisch in Abb. 16 dargestellt (bei Behandlung der Mahlprodukte in Wasser von 20° sind die Präparate jeweils 16 Stunden mit Wasser in Berührung gewesen, in Wasser von 100° 5 Stunden und von 200° 1 Stunde).

Während nach 2stündiger Mahldauer eine Rekristallisation bei Berühren mit kaltem Wasser noch nicht deutlich feststellbar ist, erscheint im Diagramm nach 4- und 6stündiger Mahldauer deutlich die Interferenz A_0 von Hydratcellulose. Dagegen sind bei dieser Mahldauer A_3 und A_4 noch nicht getrennt erkennbar, an ihrer Stelle beobachtet man vielmehr nur einen breiten intensiven Ring. Nach 10stündiger Mahldauer erkennt man an Stelle des breiten Ringes die beiden Interferenzringe A_3 und A_4 , wobei A_3 wesentlich intensiver ist und beide Ringe noch nicht voneinander getrennt sind. Bei fortgesetzter Mahldauer ändern sich diese Verhältnisse nicht mehr wesentlich.

¹⁾ Hierbei kommen wir auch auf die von T. KUBO (Z. physik. Chem. (A) 187 (1940) 297) beobachtete Rückverwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose zurück.

Eine Trennung der beiden Ringe A_3 und A_1 der Hydratcellulose mit normaler etwa gleicher Intensität beobachtet man erst bei Rekristallisationsversuchen bei 100° , und zwar bei einer Mahldauer von 10 Stunden an. Unterhalb 10 Stunden ist auch bei dieser Temperatur die Gitterausbildung der Hydratcellulose nur unvollständig, wenngleich, wie aus dem Schema in Abb. 16 hervorgeht, die Rekristallisation zu Hydratcellulose im Verhältnis zu den vergleichbaren Mahlgraden bei 20° wesentlich besser ausgebildet ist.

Bei den Rekristallisationsversuchen bei 100° tritt gegenüber denen bei 20° noch die Erscheinung auf, daß bei den Mahlgraden unterhalb 8 Stunden neben den Interferenzen der Hydratcellulose auch noch Interferenzen von natürlicher Cellulose erkennbar sind, und zwar in um so größerem Maße, je kürzer die Mahldauer ist. Die Rückbildung von natürlicher Cellulose bei den niederen Mahlgraden ist offenbar darauf zurückzuführen, daß unter diesen Bedingungen noch Gitterbereiche vorhanden sind, deren Störung noch nicht soweit fortgeschritten ist, daß sie sich zu Hydratcellulose umwandeln und nicht darauf, daß bei 100° Hydratcellulose in natürliche Cellulose übergeht, da andernfalls Interferenzen der natürlichen Cellulose auch bei den höheren Mahlgraden auftreten müßten, was nicht der Fall ist.

Bei der Rekristallisation bei 200° in Wasser treten die Interferenzen der neuen Cellulosemodifikation (T -Cellulose) in vorherrschendem Maße auf, deren Interferenzen mit zunehmendem Mahlgrad schärfer werden (über das Gitter dieser Modifikation vgl. die spätere Mitteilung). Neben diesen Interferenzen ist mehr oder weniger gut ausgebildet fast immer auch A_6 von Hydratcellulose zu erkennen. Ein Zusammenhang in der Ausbildung dieser Interferenzen mit der Mahldauer konnte nicht festgestellt werden. Das Auftreten dieser Interferenzen steht wahrscheinlich damit im Zusammenhang, daß während des Anheizens des Mahlproduktes im abgeschmolzenen Rohr auf 200° die Kristallisationsbedingungen der Hydratcellulose durchlaufen werden und sich die einmal gebildete Hydratcellulose weniger leicht in T -Cellulose umwandelt als das gitterungeordnete Material.

Auch diese Erscheinungen sind von der Art der verwendeten Cellulosefasern (Zellstoff, Ramie) verhältnismäßig unabhängig. Bei genügend langer Mahldauer ergeben sich die gleichen Rekristallisationsdiagramme, und zwar unabhängig davon, ob von natürlicher Cellulose oder von den mercerisierten Fasern ausgegangen wird (vgl. dazu Abb. 16).

Gemahlene Kunstseide verhält sich gegenüber den Mahlprodukten der natürlichen Fasern insofern etwas verschieden, als schon bei einer Mahldauer von 1 Stunde die Rekristallisation bei 100° in Wasser bereits zu dem vollausgebildeten Röntgendiagramm der Hydratcellulose führt

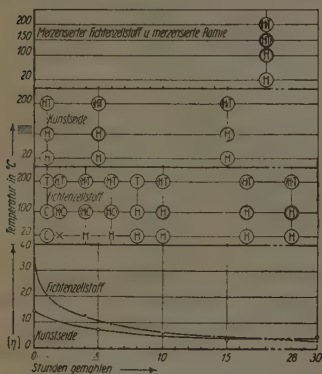


Abb. 16. Schema für die Abhängigkeit der röntgenographisch untersuchten Rekristallisation von Fichtenzellstoff, Kunstseide, mercerisiertem Zellstoff und mercerisierter Ramie in Abhängigkeit von Mahldauer und Temperatur im Vergleich mit dem Viscositätsabfall; C = natürliche Cellulose, x = Verschärfung des amorphen Ringes, H = Hydratcellulose, A₃ und A₄ nicht getrennt; (H) = Hydratcellulose, A₃ stärker als A₄; (H) = Hydratcellulose, A₃ = A₄; (T) = T-Cellulose; (C) = natürliche Cellulose schwach vorhanden, (H) = Hydratcellulose schwach vorhanden, (T) = T-Cellulose schwach vorhanden.

5 Stunden ändert sich das Bild nicht mehr wesentlich. Im Anfang der Rekristallisation tritt vorübergehend ein ziemlich breiter Interferenzring auf, der an Stelle von (101) und (101) von natürlicher Cellulose liegt.

Versuche in Glycerin. Ebenso wie in Wasser beobachtet man auch bei höherer Temperatur eine Rekristallisation in Glycerin, nicht jedoch bei Raumtemperatur. Im Gegensatz zu den Ergebnissen

und die Rekristallisation zu dem Gitter der natürlichen Cellulose in keinem Stadium beobachtet wird.

Aus methodischen Gründen läßt sich die Rekristallisationsgeschwindigkeit bei kurzen Zeiten nur ungenau verfolgen, weil bei dem Entwässern der Präparate für die Röntgenaufnahme unkontrollierbare Zeiteinflüsse hinzukommen. Immerhin läßt eine bei Behandlung in Wasser von 100° durchgeführte Versuchsreihe (Ausgangsfasern mercerisierter Ramie, Mahldauer 18 Stunden) erkennen, daß die Rekristallisation mit relativ großer Geschwindigkeit erfolgt, indem bereits nach 1 Minute A₀ von Hydratcellulose schwach erkennbar wird, die sich nach 5 Minuten verstärkt. Nach 30 Minuten sind die gut ausgebildeten Interferenzen der Hydratcellulose erkennbar. Nach

in Wasser erkennt man aber bei den Glycerinversuchen niemals eine Rekristallisation zu Hydratcellulose, sondern nur die Hochtemperaturmodifikation. Eine gewisse Schwierigkeit besteht dabei in der Unterscheidung der natürlichen Cellulose von dieser Modifikation. So entsteht bei 5stündiger Behandlung bei 100° ein innerer Interferenzring, der schwer der natürlichen Cellulose zuzuordnen ist, da er nicht in die beiden Komponenten A_1 und A_2 aufgeteilt ist, der aber andererseits nicht so scharf ist, daß man mit Bestimmtheit nur von einem Ring sprechen könnte. Man gewinnt den Eindruck, daß ein kontinuierlicher Übergang zwischen den beiden Modifikationen besteht.

Aus vergleichsweise durchgeführten Versuchen bei verschiedenen Temperaturen für Mahlprodukte aus mercerisierten und nichtmercerisierten Fasern geht hervor, daß sich die Hochtemperaturmodifikation aus den mercerisierten Fasern gittermäßig besser ausbildet als aus den natürlichen Fasern. Gemahlene Kunstseide verhält sich genau wie die gemahlene mercerisierten Fasern; Hydratcellulose ist nach der Umwandlung auch nicht mehr andeutungsweise zu erkennen.

Der Vergleich der Rekristallisation der Mahlprodukte in Glycerin und in Wasser zeigt, daß sich Hydratcellulose nur bei Berührung mit Wasser bildet, obwohl Wasser nicht in das Gitter der Hydratcellulose eintritt. Hiermit steht zweifellos die Tatsache im Zusammenhang, daß aus allen wässrigen Celluloselösungen bei Fällungen Cellulose sich nur in Form der Hydratcellulose abscheidet. Der Name „Hydrat“-cellulose hat schon seine Berechtigung.

Trockene Erhitzung der Mahlprodukte gibt keine oder nur eine geringfügige Rückbildung des Cellulosegitters.

Eine Abhängigkeit von der Mahldauer macht sich in allen Fällen nur wenig bemerkbar. Ein wesentlicher Unterschied besteht aber bei den Mahlprodukten gegenüber den mechanisch nicht behandelten Fasern, bei denen beim Erhitzen in Glycerin die Umwandlung in die Hochtemperaturmodifikation niemals vollständig erfolgt. Bei Verwendung von mercerisierten Fasern bleibt neben den neu entstandenen Interferenzen der T -Cellulose immer noch die Interferenz A_2 von Hydratcellulose bestehen, während bei den Mahlprodukten nach der Umwandlung aus Glycerin in vielen Fällen die Interferenzen der Hydratcellulose auch nicht andeutungsweise mehr zu erkennen sind. Die Erscheinung entspricht durchaus der allgemeinen Erfahrung, daß gittergestörte Stoffe sich leichter und vollständiger umwandeln als Stoffe mit gut geordneten Gittern.

5. Der Viscositätsabfall¹⁾ bei der Mahlung im Vergleich mit der Gitterstörung und den beobachteten Grundfibrillen.

Zum Vergleich mit den röntgenographischen Beobachtungen ist in Abb. 16 auch der Abfall der Viscosität in Lösungen der Mahlprodukte von Fichtenzellstoff und Kunstseide in Kupferoxydammoniak in Abhängigkeit von der Mahldauer angegeben. Danach ist der Mahleinfluß auf die Viscosität dadurch gekennzeichnet, daß zu Beginn der Mahlung von Fichtenzellstoff ein außerordentlich starker Abfall erfolgt (bereits nach 2 Stunden Abfall der Viscosität auf die Hälfte), und daß nach etwa 20stündiger Mahldauer scheinbar ein Endzustand erreicht wird, in dem sich die Viscosität bei fortgesetzter Mahlung nur noch sehr langsam oder gar nicht mehr verringert. Bemerkenswert ist ferner, daß bei der Vermahlung von Kunstseide trotz des geringen Anfangswertes der Viscosität nach 20stündiger Mahldauer der gleiche Endwert erreicht wird.

Man erkennt keinen Zusammenhang zwischen der Viscosität und den elektronenmikroskopisch bestimmten Größen der Grundfibrillen bzw. ihrer Bruchstücke. Vergleicht man nämlich die Länge der nach 28stündiger Mahldauer erhaltenen kleinsten Teilchen, das ist etwa $0.25 \mu = 2500 \text{ \AA}$ (für das in Abb. 9a im oberen rechten Quadranten auftretende Fibrillenstück mit der oben angegebenen Längsperiode von $\sim 500 \text{ \AA}$) mit der aus der Viscosität nach H. STAUDINGER für diesen Mahlgrad errechneten mittleren Molekülkettenlänge von 400 \AA ($[\eta] = 0.4$ entsprechend einem Polymerisationsgrad von $80 C_6$), dann ergibt sich, daß die aus der Viscosität errechnete Kettenlänge um mindestens eine Größenordnung hinter der Länge dieser kleinsten erkennbaren Teilchen zurückbleibt. Da die überwiegende Mehrzahl der Fibrillenfäden viel länger als diese kleinsten Teilchen sind, so ist der Unterschied tatsächlich noch viel größer, und man kommt zwangsläufig zu der Folgerung, daß die Molekülketten in den Grundfibrillen wesentlich kleiner als deren Länge sind. Dies bedeutet, daß im Laufe des Mahlvorganges Molekülketten innerhalb der Fibrillen zerreißen, ohne daß dies zu einem Zerfall in Fibrillenstücke führt. Danach würde der beobachtete Viscositätsabfall auf einen Vorgang zurückgeführt werden müssen, der sich ebenso wie der der Gitterdeformation zugrunde liegende Vorgang innerhalb der Grundfibrillen abspielt. Es

¹⁾ Über die von den Herren Dr. W. PHILIPPOFF und Dr. W. GRAMBERG durchgeführten Viscositätsversuche wird an anderer Stelle berichtet werden.

liegt nahe, beide Vorgänge im Zusammenhang miteinander zu betrachten.

Es ist nicht leicht, sich eine Vorstellung über das Zerreißen von Hauptvalenzbindungen im Laufe der Mahlvorgänge zu bilden, da die in der Schwingmühle zur Verfügung stehenden mechanischen Kräfte bei weitem nicht ausreichen, um die Bindungskräfte von Hauptvalenzen zu sprengen¹⁾. Läßt man diese Schwierigkeit aber zunächst außer acht und berücksichtigt man, daß bei der Gitterunordnung im Cellulosekristall die Glukosegruppen um einen gewissen Betrag aus ihrer Gitterlage verschoben werden, so könnte man sich vorstellen, daß dabei wenige Glukosegruppen so stark verschoben werden, daß es zum Bruch in der Molekülkette kommt. Ob allerdings die quantitativen Verhältnisse, die wir prüfen werden, mit einer derartigen Annahme in Übereinstimmung gebracht werden können, läßt sich zunächst noch nicht übersehen. Es ist möglich, daß die oben beobachtete Längsperiode in den Grundfibrillen bei diesen Erscheinungen noch eine größere Rolle spielt, die zunächst geklärt werden muß, bevor ein klares Bild über den Zusammenhang der verschiedenen Erscheinungen gewonnen werden kann.

Ebensowenig, wie man einen Zusammenhang zwischen dem elektronenmikroskopischen Bild der Grundfibrillen und der Viscosität erkennt, ebensowenig erkennt man einen Zusammenhang zwischen dem elektronenmikroskopischen Bild und der röntgenographischen

¹⁾ Abhandlung in Vorbereitung. K. H. MEYER nimmt an (Die hochpolymeren Verbindungen, Leipzig 1940, S. 319), daß es infolge der großen Kräfte, die zur mechanischen Zerreißung von Celluloseketten notwendig sind, recht schwierig sei, auf rein mechanischem Wege zu einem durchgreifenden Abbau zu kommen. MEYER führt aus, daß es sich in den technischen, mit mechanischer Behandlung verbundenen Prozessen, z. B. bei der „schleimigen“ Mahlung im Holländer, wobei die Cellulose abgebaut wird, hauptsächlich um einen chemischen Abbau durch Luftoxydation oder durch *H*-Ionen handelt. Bei dem von uns untersuchten Trockenabbau in der Schwingmühle kommt ein Einfluß von *H*-Ionen nicht in Frage. Ein chemischer Abbau durch Luftoxydation ist nicht wahrscheinlich, da, wie oben ausgeführt ist, die Moleküle innerhalb der Grundfibrillen, d. h. nicht in unmittelbarer Berührung mit Luftsauerstoff, zerbrechen. Auch ein thermischer Abbau durch Wärme ist zunächst nicht sehr wahrscheinlich, da die Temperatur in der Schwingmühle nur unbedeutend steigt und ein thermischer Abbau von Cellulose sich erst bei Temperaturen oberhalb von 100° bemerkbar macht. Wie hoch allerdings beim Mahlvorgang die Temperatur in Räumen molekularer Ausdehnung steigen kann (lokale Erhitzung) und dort zu chemischen Wirkungen führt, läßt sich noch nicht übersehen.

Feststellung der Gitterdeformation. Betrachtet man die sehr regelmäßigen äußerlich völlig intakt erscheinenden Grundfibrillen der Abb. 8a, dann kann man sich nur schwer vorstellen, daß in diesen Fibrillen durch äußere mechanische Wirkungen der gittergeordnete Zustand gestört worden ist. Viel leichter wäre dies für die gekräuselten Fibrillen der Abb. 9a zu verstehen, bei denen die mechanische Wirkung auch äußerlich in den Verbiegungen zum Ausdruck kommt. Da aber das Röntgenbild schon nach 1 Stunde verschwunden ist und bei dieser Zeit weder Teilchen mit freigelegten Fibrillen nach Art der Abb. 8 noch verfilzte Klumpen aus gekräuselten Fibrillen vorhanden sind, muß man annehmen, daß auch in den äußerlich undeformierten Grundfibrillen der Abb. 8 sowie überhaupt auch in dem grob zerkleinerten Material nach 1stündiger Mahldauer nur gittergestörte Kristallite vorhanden sind. Wie im übrigen neben der Gitterdeformation eine so erhebliche Wirkung innerhalb der äußerlich undeformierten Grundfibrillen stattfinden kann, wie sie in einem Bruch von Hauptvalenzen anzusehen wäre, bleibt zunächst noch völlig unverständlich.

Die beschriebenen Erscheinungen der Gitterdeformation durch Vermahlen und der Gitterrückbildung beschränkt sich nicht auf Cellulose. Sie wurde bisher in ähnlicher Weise von uns auch bei Stärke und Naturseide beobachtet und trifft vermutlich auch für zahlreiche andere hochmolekulare Substanzen zu. Darüber hinaus haben wir die Gitterdeformation auch bei einfachen organischen Stoffen, wie z. B. Rohrzucker, beobachtet, während Harnstoff auch nach 100stündigem Vermahlen in der Schwingmühle keine Beeinflussung des Gitterbaues erkennen läßt.

Für die Änderung der Eigenschaften von Cellulose durch Feinzertrümmerung ist also nicht nur die bei der Zerkleinerung erfolgende Oberflächenvergrößerung zu berücksichtigen, die Untersuchung der Mahlprodukte zeigt vielmehr, daß auch im Innern der Teilchen erhebliche Änderungen vor sich gehen, die auf die Eigenschaften der Zertrümmerungsprodukte gegebenenfalls von größerem Einfluß sind als die bei der Zerteilung erfolgende Oberflächenvergrößerung.

Über die Kondensation von Dämpfen in einem Trägergas.

Von

F. Frey.

(Mit 9 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 20. 3. 41.)

Mit einer beschriebenen Versuchsanordnung ist es möglich, die Nebelbildung durch adiabatische Expansion bis zu hohen Übersättigungen quantitativ zu beobachten. Es wird die Abhängigkeit der Tröpfchenzahl in der Volumeneinheit vom Übersättigungsgrad bestimmt.

Bei Abwesenheit von Ladungsträgern (Ionen) liegt die kritische Übersättigung höher, und die Zunahme der Tröpfchenzahl mit der Übersättigung erfolgt langsamer als bei Anwesenheit derselben. Die Ursache dieser Erscheinung wird erörtert.

Eine von P. LENARD aufgestellte Theorie über die Kondensationsvorgänge wird besprochen.

Die für den adiabatischen Vorgang erforderlichen Bedingungen werden überprüft, und der Einfluß der bei der Kondensation freiwerdenden Wärme wird untersucht.

Einleitung.

Die Kondensation von Wasserdampf in der freien Atmosphäre ist als meteorologisches Problem Gegenstand einer großen Anzahl von Untersuchungen gewesen¹⁾. Aus all diesen Beobachtungen geht hervor, daß zur Bildung von Wasserwolken bzw. -nebel sogenannte „Kondensationskerne“ erforderlich sind. Die Größe dieser Kerne liegt in der Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-6} cm Durchmesser (bzw. 10^{-7} cm

¹⁾ 1. A. SCHMAUS und A. WIEGAND, Die Atmosphäre als Kolloid. Braunschweig 1929. 2. G. R. PARANJPE, H. D. MIRCHANDANI und Y. G. NAIK, Einige Versuche über die Kondensation von Wasserdampf an Staubteilchen. J. Univ. Bombay 1 (1932) II, 5. 3. G. R. PARANJPE und Y. G. NAIK, Eine neue Staubkernauszählung in Luft. J. Univ. Bombay 3 (1934) 58. 4. P. MILDNER und M. RÖTSCHKE, Messungen des Staubgehaltes in der freien Atmosphäre. Meteorol. Z. 52 (1935) 326. 5. H. KÖHLER, Über die Kerne und das Wachstum hygroskopischer Tröpfchen. Trans. Faraday Soc. 32 (1936) 1152. 6. J. C. PHILIP, Nebelbildung durch hygroskopische Kerne. Trans. Faraday Soc. 32 (1936) 1182. 7. CH. JUNGE, Zur Frage der Kernwirksamkeit des Staubes. Meteorol. Z. 53 (1936) 186. 8. A. WINKEL, Die Schwebstoffe in Gasen. Angew. Chem. 49 (1936) 404. 9. A. WINKEL, Die Eigenschaften feinstverteilter Staube, ihre Entstehung und Messung. Z. Ver. deutsch. Ing. 31 (1937) 1495. 10. W. FINDEISEN, Die Kondensationskerne, Entstehung, chemische Natur und Anzahl. Beiträge zur Physik der freien Atmosphäre 25 (1939) 220.

Durchmesser für hygroskopische Teilchen). Sie entstehen hauptsächlich bei Verbrennungs- und Glühprozessen und sind häufig H_2SO_4 - oder HNO_3 -Tröpfchen und Kohlenstoffteilchen. Auch die Entstehung von Kernen beim Verdunsten von Meerwasser wurde beobachtet.

Es ist zwischen hygroskopischen und nichthygroskopischen Kernen zu unterscheiden. Die ersteren erfordern zur Tröpfchenbildung eine geringere Übersättigung als die letzteren. Ferner ist die zur Tröpfchenbildung erforderliche Übersättigung um so geringer, je größer der Kondensationskern ist. Im übrigen muß hier auf die diesbezügliche Literatur hingewiesen werden.

Als klassisches Gerät zur Untersuchung von Kondensationsvorgängen muß die „Wilsonkammer“ bezeichnet werden, wenn ihr auch heute in der Kernforschung eine noch größere Bedeutung zukommt. Fast alle derartigen Untersuchungen wurden nach der Wilsonkammer-Methode ausgeführt, d. h. es wurde die Übersättigung eines mit einem Dampf zunächst gesättigten Gasraumes durch adiabatische Expansion herbeigeführt. Die ersten eingehenden Untersuchungen wurden von C. T. R. WILSON¹⁾ vorgenommen, nachdem bereits von COULIER²⁾, AITKEN³⁾, KIESSLING⁴⁾ und R. v. HELMHOLTZ⁵⁾ die Tröpfchenbildung in Dämpfen beobachtet und näher verfolgt war. Übereinstimmend wurde dabei festgestellt, daß bei kleinen Expansionen die Übersättigung nur dann zur Tröpfchenbildung führt, wenn Kerne vorhanden sind. Die bekannte Formel von W. THOMSON⁶⁾ gibt die Abhängigkeit der Dampfspannung vom Krümmungsradius der Flüssigkeitsoberfläche an, und es läßt sich aus ihr die Kerngröße für den zur Kondensation erforderlichen Wert der Übersättigung errechnen. Danach dürften sich überhaupt keine Tröpfchen bei noch so großer Übersättigung bilden können, wenn keine Kerne vorhanden wären. Die Theorie von W. THOMSON wird häufig angewandt für die Kerngrößenbestimmung in der Aerosolforschung. Bei Abwesenheit von Fremdpartikelchen wird die erste Tröpfchenbildung im Bereich der vier- bis fünffachen Übersättigung beobachtet. Als Kerne werden gewöhnlich chemische Reaktionsprodukte und Elektrizitätsträger angenommen, gebildet durch radioaktive oder Höhenstrahlung. Aber

¹⁾ C. T. R. WILSON, Philos. Trans. Roy. Soc. London **189** (1897) 298.

²⁾ COULIER, J. Pharm. Chim. **22** (1875) 165.

³⁾ J. AITKEN, Trans. Roy. Soc.

Edinburg **30** (1881) 337.

⁴⁾ J. KIESSLING, Hamburger Abh. Naturwiss. **8**

(1884). ⁵⁾ R. v. HELMHOLTZ, Wied. Ann. **27** (1886) 509.

⁶⁾ W. THOMSON,

Philos. Mag. **4** (1871) 448.

auch nach möglichster Ausschaltung dieser Kerne durch sorgfältige Kältereinigung und Verwendung beliebig starker elektrischer Felder findet von einer bestimmten Übersättigung ab Tröpfchenbildung statt. Diese Erscheinung einer „Urzeugung“ der neuen Phase führte zur Keimbildungstheorie, wie sie von M. VOLMER¹⁾ entwickelt wurde. Danach ist ein Keim — kinetisch betrachtet — dasjenige Tröpfchen, welches das gleiche thermodynamische Potential wie die Mutterphase besitzt. Die Größe dieses als Keim bezeichneten wachstumsfähigen Tröpfchens wird durch die bereits erwähnte THOMSONSche Gleichung festgelegt; wenn also bei einer bestimmten Übersättigung hinreichende Größe eines Aggregates von Molekülen erreicht ist, erfolgt bei weiterer Übersättigung spontanes Anwachsen zum sichtbaren Tröpfchen. Nach dieser Auffassung sind also zur Keimbildung keine „Kerne“ erforderlich, es sei denn, man betrachtet ein einzelnes Dampfmolekül bereits als Kern.

Dieser Anschauung sei eine ältere, in diesem Punkt nur wenig abweichende gegenübergestellt, welche in der ausführlichen Abhandlung von P. LENARD²⁾: „Probleme komplexer Moleküle“ zum Ausdruck kommt. Es werden hier als die erforderlichen Kerne komplexe Moleküle des zur Kondensation gelangenden Dampfes angenommen. Außerdem wird die THOMSONSche Beziehung verfeinert, so daß es lohnenswert erscheint, die Kondensationsvorgänge bei Verbesserung der Versuchsbedingungen erneut auch unter diesen Gesichtspunkten zu betrachten.

Die kritische Übersättigung, das ist die Übersättigung bei welcher die ersten Kondensationströpfchen beobachtet werden, in Abhängigkeit von der Substanz, der Temperatur, der An- oder Abwesenheit von Ladungsträgern, war hauptsächlich der Gegenstand der zuvor genannten Untersuchungen. Besonders reizvoll war auch die Fragestellung nach der Anzahl der gebildeten Tröpfchen in Abhängigkeit von der Übersättigung. Nach den Angaben von WILSON³⁾, die sich mit groben Abschätzungen begnügen, verdienen die Untersuchungen von ANDRÉN⁴⁾ größeres Interesse, weil hierbei unter Verwendung der LENARDSchen Theorie Rückschlüsse auf die Größe der Kerne gezogen werden. In jüngerer Zeit hat GLOSIUS⁵⁾ die Keimbildung

¹⁾ M. VOLMER und A. WEBER, Z. physik. Chem. 119 (1926) 277. ²⁾ P. LENARD, Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften 5, A 27. Abhandlung (1914). ³⁾ C. T. R. WILSON, loc. cit. ⁴⁾ L. ANDRÉN, Ann. Physik 52 (1917) 1. ⁵⁾ T. GLOSIUS, Kolloid-Z. 80 (1937) 269.

quantitativ speziell an Ladungsträgern in übersättigten Dämpfen untersucht. Er benutzt dabei die gleiche Methode wie ANDRÉN. Die gewünschte Übersättigung wird durch adiabatische Expansion eines bestimmten Gasvolumens erreicht. Es wird bei jeder Expansion die Anzahl der in einem optisch abgegrenzten Volumen befindlichen Tröpfchen bestimmt. Bei größeren Expansionen muß die Zählmethode verlassen werden, da die Tröpfchenzahl zu groß wird. Es werden von ANDRÉN dann indirekte Methoden angewandt, wie Messung der Fallgeschwindigkeit und Berechnung der Tröpfchenzahl aus Tröpfchengröße und Menge der kondensierten Flüssigkeit. Letztere folgt aus den Expansionsdaten. Bei dieser Methode muß indes berücksichtigt werden, daß die bei der Bestimmung der Radien auftretenden Fehler sich bei der Berechnung der Tröpfchenzahl sehr stark auswirken; und gerade die aus der Fallgeschwindigkeit nach den STOKESSchen Beziehungen bestimmten Radien ultramikroskopischer Teilchen werden, wie letzthin auch WINKEL und WITZMANN¹⁾ gezeigt haben, häufig als zu groß angegeben. GLOSIUS²⁾ betrachtet nur Übersättigungen in der Nähe des kritischen Punktes.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Methode entwickelt, die es ermöglicht, besonders die bei starker Übersättigung auftretende große Tröpfchenzahl unmittelbar zu bestimmen. Es wurde die Tröpfchenzahl bei der Kondensation von Wasserdampf in Luft von der kritischen Übersättigung bis zum Auftreten dichten Nebels bei Ab- und Anwesenheit von Ladungsträgern ermittelt.

Versuchsanordnung.

Zur Herbeiführung des Übersättigungszustandes wird eine kleine WILSON-Kammer benutzt. Die Expansion wird durch Verschieben des als Kolben ausgebildeten Bodens herbeigeführt (Abb. 1). Der Kolben ist eingeschliffen und wird bei der Expansion durch Federdruck um einen vorher einstellbaren Betrag rasch nach unten bewegt. Das Volumen der Kammer ist bei der Ausgangsstellung 18 cm³, der Durchmesser 3 cm. Die Dauer einer Expansion beträgt etwa 0.01 Sekunde. Das Expansionsgefäß besteht größtenteils aus Messing und setzt sich aus zwei Teilen zusammen, dem Zylinder *A* mit Kolben *B* und dem auswechselbaren Aufsatz *C* von gleichem Durchmesser als Beobachtungsraum. Letzterer ist durch eine mit Pizein

1) A. WINKEL und H. WITZMANN, Z. Elektrochem. 46 (1940) 181.

2) T. GLOSIUS, loc. cit.

aufgekittete Glasplatte (*b*) oben abgeschlossen. Desgleichen ist in der Zylinderwand des Aufsatzes ein rundes Glasfenster (*a*) von etwa 5 mm Durchmesser eingekittet. Die Kondensationströpfchen werden durch das Glasfenster hindurch derart beleuchtet, daß nach der Spaltultramikroskop-Methode nach SIEDENTOPF und ZSIGMONDY¹⁾ ein Spalt durch das Beleuchtungsobjektiv *D* im Beobachtungsraum abgebildet wird. Die Beleuchtung

geschieht mittels einer *Hg*-Hochdrucklampe. Im Strahlengang befindet sich zur Absorption der Wärmestrahlung eine Kupfersulfatlösung. Die damit erzielte Helligkeit reicht aus, um den Kondensationsvorgang nach der mikroskopischen Vergrößerung (*E*) im Film festzuhalten. Die Aufnahme geschieht durch die Deckglasplatte (*b*) hindurch. Bei dieser Methode kann natürlich über die Tropfengröße keine Aussage gemacht werden, wohl aber über die Anzahl der gebildeten Tröpfchen. Senkrecht

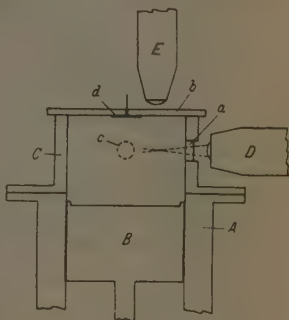


Abb. 1. Versuchskammer.

zur Beobachtungsrichtung und zur Beleuchtungsrichtung können durch ein LENARD-Fenster Röntgenstrahlen in die Kammer geschickt werden. Zu diesem Zweck ist ein als Anode ausgebildeter Stutzen (*c*) in die Zylinderwand des Aufsatzes eingelötet und kann an ein zerlegbares SEEMANN-Röntgenrohr angeschlossen werden. Zum Anlegen eines elektrischen Feldes befindet sich in der Mitte der Deckplatte eine Elektrode (*d*) aus dünnem *Cu*-Blech von etwa 10 mm Durchmesser. Die Elektrodenzuführung geht durch die Glasplatte. Zwei Ansätze mit feinen Durchbohrungen gestatten das Durchsaugen von staubgereinigter Luft. Ferner befindet sich in einem weiteren Ansatz ein Thermoelement zur Messung der Ausgangstemperatur (die Ansätze sind nicht eingezeichnet). Die dampfbildende Flüssigkeit befindet sich auf dem Boden der Kammer derart, daß zur Vermeidung von Spritzern bei der Expansion ein Stück Filtrierpapier mit der Flüssigkeit stark getränkt ist. Die Versuche selbst zeigen, daß auch

¹⁾ H. SIEDENTOPF und R. ZSIGMONDY, Ann. Physik 10 (1903) 1.

bei dieser Anordnung bei der Ausgangsstellung die Luft in der Kammer gesättigt ist. Die Belichtungszeit beträgt in den meisten Fällen $\frac{1}{500}$ Sekunde bei einer Bildzahl von 64 je Sekunde. Diese kurze Belichtungszeit ist erforderlich, da sich bei der Expansion Wirbelbildungen nicht vermeiden lassen und die Teilchen mehr oder weniger schnell bewegt werden. Als Filmmaterial wurde Agfa ISS 16 mm Umkehrfilm verwandt¹⁾. Die Entwicklung mußte in einem Spezialverfahren selbst vorgenommen werden, da bei normaler Umkehrentwicklung die Kontraste noch zu schwach sind und die Auswertung dadurch sehr erschwert ist.

Das Verfahren unterscheidet sich wesentlich von den früheren: Die Tröpfchenzahl kann durch die photographische Methode objektiv zu jeder beliebigen Zeit nach der Expansion bestimmt werden. Durch Variation von Spaltbreite und -tiefe kann das Zählvolumen den auftretenden Tröpfchenzahlen angepaßt werden. Die mikroskopische Vergrößerung des aufzunehmenden Bildes gestattet, auch eine sehr große Tröpfchenzahl in der Volumeneinheit quantitativ zu ermitteln.

Meßweise und Auswertung.

Innerhalb jeder Versuchsreihe wurde eine größere Anzahl von Expansionen ausgeführt, beginnend etwas unterhalb des kritischen Expansionsgrades bis zu Expansionen, die dichten Nebel verursachen. Der Expansionsbetrag konnte — wie bereits erwähnt — vor jedem Versuch genau eingestellt werden. Eine Versuchsreihe setzt sich aus etwa 15 bis 20 Expansionen zusammen, die in Abständen von 1 bis 3 Minuten erfolgen. Zu jedem Versuch wurde die Zeit notiert, desgleichen nach jedem fünften Versuch die Temperatur abgelesen. Die Dauer einer Aufnahme betrug etwa $1\frac{1}{2}$ Sekunde, was etwa 100 Einzelbildern entspricht. Zur genauen Festlegung der abgebildeten Spaltbreite und -tiefe wurde das Lichtbündel bei langsamer Filmgeschwindigkeit (16 Bilder/sec) und großer Expansion (dichter Nebel) bei normaler Spaltstellung und bei Drehung des Spaltes um 90° aufgenommen. Die Teilchen erscheinen bei dieser längeren Belichtungszeit als Striche und lassen die Grenzen des Zählraumes sehr deutlich erkennen (siehe Abb. 2). Eine weitere Aufnahme dient zur Ausmessung des Zählraumes. Es wird dazu ein Objekt-Mikrometer an die Stelle des Spaltbildes gebracht.

¹⁾ Herrn Professor Dr. EGGERT, I.G. Farbenindustrie, dankt Verfasser für die Überlassung geeigneten Filmmaterials.

Die Breite und Tiefe des Spaltbildes ist durch die Spalteinstellung bereits festgelegt, wobei die Tiefe so gewählt wird, daß sie kleiner ist

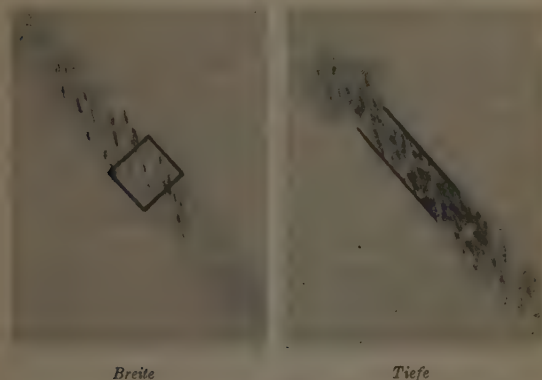


Abb. 2. Zählraum.

als die Tiefenschärfe des verwendeten Objectives. Die Länge des Zählraumes kann in gewissen Grenzen beliebig gewählt werden. Sie wurde nie größer als die Abbildung der Spaltbreite genommen.

Die schon erwähnte Tatsache, daß das kondensierte Tröpfchen nicht in Ruhe bleibt, sondern von den unvermeidlichen Luftströmungen bei der Expansion mitgerissen wird, macht eine statistische Auswertung erforderlich. Diese wird durch das Filmverfahren möglich. Aus 80 bis 100 Bildern eines Expansionsvorganges wird das arithmetrische Mittel der im Zählvolumen ermittelten Teilchenzahl gebildet. (Während dieser Zeit [1 bis $1\frac{1}{2}$ Sekunde] erweisen sich die Teilchenzahlen als ziemlich



Abb. 3. Tröpfchen im Zählraum.

konstant.) Die Bilder werden zur bequemen Auszählung auf ein Blatt geworfen, auf dem die Grenzen des Zählraumes eingezeichnet sind. Abb. 3 zeigt ein Bild, wie es zur Auswertung benutzt wird.

Versuchsergebnisse.

Aus den folgenden Kurven (Abb. 4 bis 5) ist die Abhängigkeit der Tröpfchenzahl Z von der Übersättigung bei verschiedenen Bedingungen ersichtlich. Als Abszisse ist die Übersättigung (Verhältnis der Drucke des übersättigten (p_1) zum gesättigten Dampf (p_∞) bei gleicher Temperatur) aufgetragen, als Ordinate der natürliche Logarithmus der Tröpfchenzahl je cm^3 .

Zur Berechnung der Übersättigung aus den Volumina vor und nach der Expansion dient die Formel

$$\frac{p_1}{p_\infty} = \frac{v_1 \cdot p_1}{v_2 \cdot p_2} \frac{T_2}{T_1}, \quad (1)$$

wobei v_1 das Volumen vor der Expansion, v_2 das Volumen nach der Expansion, T_1 und T_2 die entsprechenden absoluten Temperaturen und p_1 und p_2 die den absoluten Temperaturen entsprechenden Sättigungsdampfdrucke bedeuten.

Die Temperatur nach der Expansion ergibt sich aus der Formel

$$T_2 = T_1 \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{1-\kappa}, \quad (2)$$

wo κ das Verhältnis der spezifischen Wärmen ist.

In Abb. 4, Kurve a , ist die Tröpfchenbildung in weitestgehend staubfreier Atmosphäre bei Abwesenheit von Ladungsträgern dargestellt. Die Staubbefreiheit wird erreicht, indem kurz vor der Expansion etwa 10 Sekunden lang Röntgenstrahlen in die Kammer geschickt werden und gleichzeitig eine Spannung von 400 bis 500 Volt angelegt wird. 5 Sekunden später wird dann die Expansion ausgeführt. Das elektrische Feld bleibt während der ganzen Versuchsreihe bestehen und soll auch die Anreicherung von Gasionen, gebildet aus kosmischer und radioaktiver Strahlung, möglichst verhindern. Bei der Kleinheit des Zählraumes ist der Punkt der kritischen Übersättigung und seine Nachbarschaft nicht exakt experimentell bestimmbar. Erst von einer Teilchenzahl von etwa 1000 je cm^3 ab (das sind bei der Auswertung etwa 1 Teilchen in 10 Bildern) ist diese Methode brauchbar. Der sehr rasche Anstieg der Tröpfchenzahl von der kritischen Übersättigung ab ist aus früheren Beobachtungen ausreichend bekannt und gestattet in unserem Falle den kritischen Punkt graphisch zu extrapolieren.

Wir erhalten hieraus als kritische Übersättigung einen Wert von 4.9; die entsprechende Temperatur beträgt $T = 263^\circ$ absolut. Bei dieser Temperatur errechnet sich nach einer aus der VOLMERSchen Theorie

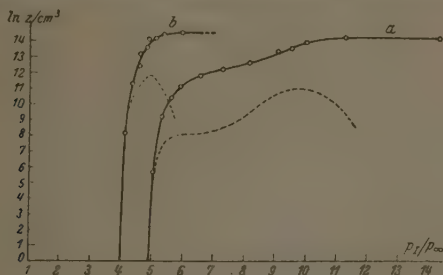


Abb. 4. Tröpfchenzahl: *a* bei Abwesenheit, *b* bei Anwesenheit von Ladungsträgern. --- Differentialkurven.

von BECKER und DÖRING¹⁾ angegebenen Formel die kritische Übersättigung zu 4.8.

Abb. 5 zeigt den Kondensationsverlauf bei Anwesenheit von Aerosolteilchen. Es befand sich ungereinigte Zimmerluft in der

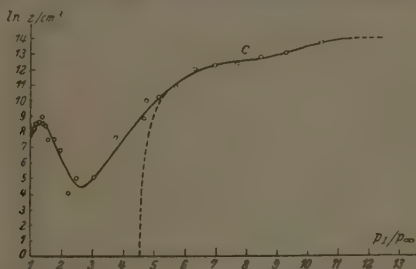


Abb. 5. Tröpfchenzahl bei Anwesenheit von Aerosolteilchen.

Kammer. Die Spannung betrug 500 Volt. Bei sehr geringer Übersättigung findet bereits Kondensation statt. Man kann aus den ersten Expansionen sehr gut auf die Anzahl der Staubteilchen schließen.

¹⁾ R. BECKER und W. DÖRING, Ann. Physik **24** (1935) 719.

Sie beträgt bei $p_1/p_\infty = 1.35$ etwa 8000 je cm^3 . Bei größeren Expansionen nimmt diese Zahl wieder ab, was auf die bekannte Beobachtung zurückzuführen ist, daß die Tröpfchen sedimentieren und die eingeschlossenen Kerne für die Keimbildung bei weiteren Expansionen ausfallen. Der Wiederanstieg der Kurve, früher als man erwarten sollte, erklärt sich aus der Tatsache, daß bei stärkeren Expansionen feine Staubteilchen mit der Luft, die nach einer Expansion durch die Kolbenführung in die Kammer strömt, mitgerissen werden. Dieser Einfluß wirkt sich bei der jeweils nachfolgenden Expansion aus. Bei der bewußten Vermeidung von Schliffett findet ein Druckausgleich nach der Expansion über die Kolbenführung statt. Eine Beeinträchtigung der Ergebnisse ist dadurch nicht wahrscheinlich, da der Druckausgleich nur sehr langsam vonstatten geht, und der adiabatische Zustand schon aus Gründen der Wärmeleitung nur kurze Zeit besteht.

Wenn man nun bei der Auswertung die Anzahl der von Aerosolteilchen herrührenden Tröpfchen von der Gesamtzahl abzieht, kommt man zu guter Übereinstimmung mit der Kurve *a* in Abb. 4 (siehe gestrichelte Kurve in Abb. 5). Es ist dabei angenommen, daß nach dem Minimum bei weiteren Expansionen die Zahl von 8000 je cm^3 wieder erreicht wird. Wir erhalten so als kritische Übersättigung den Wert 4.55 bei einer Temperatur von 267° absolut. Der theoretische Wert für diese Temperatur beträgt 4.58. Die Abweichungen der beiden Kurven sind also lediglich durch die Anwesenheit von Staub im einen Fall und durch die verschiedenen Versuchstemperaturen bedingt. Ihrem Charakter nach sind nach der Korrektur beide Kurven sehr ähnlich. Wir wollen uns deshalb im Falle der Tröpfchenbildung an ungeladenen Kernen auf die Diskussion der Kurve *a* in Abb. 4 beschränken.

Über die für eine bestimmte Übersättigung spezifische¹⁾ Tröpfchenzahl gibt uns die Differentialkurve (in Abb. 4 gestrichelt) in halb-logarithmischer Darstellung qualitativ bessere Auskunft. Danach steigt die spezifische Tröpfchenzahl von der kritischen Übersättigung ab zunächst logarithmisch an, bis etwa zur 6.1fachen Übersättigung, geht dann zunächst langsam, später schneller in einen linearen Anstieg über und ist etwa von 6- bis 6.5facher Übersättigung fast kon-

¹⁾ Unter spezifischer Tröpfchenzahl ist die Zahl der Tröpfchen zu verstehen, welche bei der betreffenden Übersättigung gerade Keimgröße haben, während der Versuch unmittelbar die Gesamtzahl aller Tröpfchen ergibt, die bei dieser Übersättigung entstehen.

stant. Von da an nimmt sie mit wachsender Übersättigung wieder stärker zu und erreicht bei etwa 9·8facher Übersättigung ihr Maximum. Jetzt nimmt bei weiterer Übersättigung die spezifische Tröpfchenzahl wieder ab und erreicht bei etwa 14facher Übersättigung den Wert 0. In bezug auf den Versuch bedeutet das, daß von hier ab auch bei stärkeren Übersättigungen die Tröpfchenzahl nicht weiter anwächst bzw. daß keine Keime mehr entstehen. Quantitativ ist aus den Kurven an der Stelle des Maximums zu ersehen, daß hier die meisten Tröpfchen entstehen, und zwar innerhalb des kleinen Bereiches der 9·5- bis 10fachen Übersättigung etwa 300 000. Das ist der fünfte Teil aller auftretenden Tröpfchen. Bei der in der älteren Literatur als Nebelgrenze angegebenen Übersättigung 8 ist die Tröpfchenzahl in starkem Anstieg. Von einem Sprung entsprechend dem Begriff der „Grenze“ — ist jedoch nichts zu bemerken.

Anders ist der Kurvenverlauf bei der Anwesenheit von Ladungsträgern während der Kondensation, wie die Kurve *b* in Abb. 4 zeigt. Hier haben wir zunächst, wie schon früher bekannt, einen wesentlich niedrigeren Wert für die kritische Übersättigung. Der Anstieg ist rascher und bei einer 6fachen Übersättigung ist schon die maximal beobachtete Tropfenzahl von $1·9 \cdot 10^6$ erreicht. Bei 3·9facher Übersättigung wurde noch keine Kondensation beobachtet, während bei 4·14facher Übersättigung schon 3400 Tröpfchen je cm^3 gezählt werden konnten, so daß sich als kritische Übersättigung etwa 4 ergibt. Die zu diesem Wert gehörende Temperatur beträgt 265° absolut. Die Ionisierung durch die Röntgenstrahlen war mittelstark. Eine elektrische Spannung von 300 Volt war während der ganzen Versuchsdauer angelegt, so daß ein stationärer Zustand im Zählraum während der Dauer einer Expansion angenommen werden kann.

Folgerungen.

Kern- bzw. Keimgrößen.

1. Ungeladene Kerne.

Nach der von W. THOMSON¹⁾ angegebenen Formel soll sich für jeden Kernradius die zur Kondensation führende Übersättigung berechnen lassen.

$$\ln \frac{p_1}{p_\infty} = \frac{2\alpha\sigma}{p_\infty \cdot s \cdot R_0} \quad (3)$$

α = Oberflächenspannung; σ = spezifisches Gewicht des Dampfes;

s = spezifisches Gewicht der Flüssigkeit; R_0 = Kernradius.

¹⁾ W. THOMSON, loc. cit.

Die Beziehung ist in Abb. 6 graphisch dargestellt.

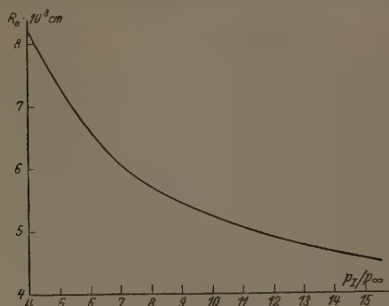


Abb. 6. Abhängigkeit der Kerngröße von der Übersättigung nach W. THOMSON.

Hiernach ergibt sich aus den Kurven in Abb. 4 eine Größenverteilung, wie sie in Abb. 7 in integraler Form dargestellt ist.

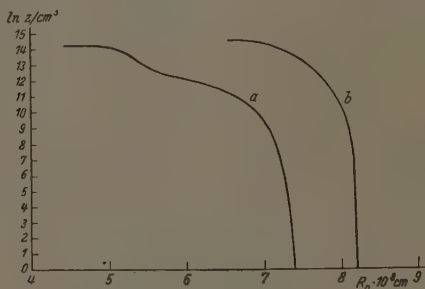


Abb. 7. Kerngrößenverteilung: *a* ungeladene, *b* geladene Kerne.

P. LENARD¹⁾ zeigt in seinen theoretischen Betrachtungen, daß die Formel W. THOMSONS für kleine Kernradien nicht gilt, da dann die Oberflächenspannung der Flüssigkeit nicht mehr als konstant angenommen werden kann. Außerdem ist noch der Fall berück-

¹⁾ P. LENARD, loc. cit.

sichtigt, daß nicht die ganze Kernoberfläche von H_2O -Molekülen bedeckt ist. Die Formel lautet dann:

$$\ln \frac{p_1}{p_\infty} = \frac{2\alpha \cdot n \cdot \sigma}{p_\infty \cdot s \cdot R} - \ln \frac{O}{O_1} \quad (4)$$

O_1/O ist das Verhältnis der verdampfbaren Oberfläche zur Gesamtoberfläche des Tropfens. n ist der die normale Oberflächenspannung vergrößernde Faktor. Funktion von dem Kernradius — im folgenden nach LENARD mit S bezeichnet — und dem Tropfenradius R . Daraus folgt:

$$R = S + \alpha r, \quad (5)$$

wobei αr die Dicke der umlagerten Flüssigkeitsmolekülschichten vom Einzelmolekülradius r bedeutet.

Für den bei uns vorliegenden Fall der zur Kondensation führenden Übersättigungen ist O_1/O nahezu 1, so daß die Gleichung (4) die Form annimmt:

$$\ln \frac{p_1}{p_\infty} = \frac{2\alpha \cdot n \cdot \sigma}{p_\infty \cdot s \cdot R_m}, \quad (6)$$

wobei p_1/p_∞ die für den Tröpfchenradius R_m kritische Übersättigung ist. Die Keimgröße ergibt sich daraus zu $R_m = n \cdot R_0$. R_0 spielt jetzt nur noch die Rolle einer mathematischen Hilfsgröße. Nach LENARD wird n am größten, wenn der Kern nur von einer Flüssigkeitsmolekülschicht bedeckt ist, also für $R = S + 2r$; um bei größerer Schichtdicke wieder rasch abzunehmen und für etwa $R = S + 4r$ nahe 1 zu sein. Da aber R_m etwa den Wert $S + 3r$ hat, müssen wir die Oberflächenspannungsvergrößerung berücksichtigen. In Abb. 8 ist n als Funktion von S dargestellt. Die Werte wurden von P. LENARD aus von PRZIBRAM¹⁾ gemessenen Wanderungsgeschwindigkeiten von Elektrizitätsträgern errechnet.

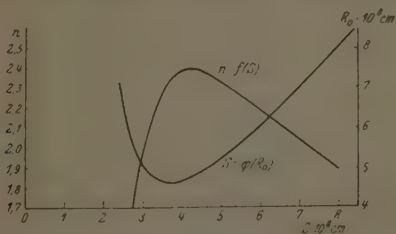


Abb. 8. Funktionale Zusammenhänge von n , S und R_0 .

¹⁾ K. PRZIBRAM, S.-B. Akad. Wiss. Wien 117 (1908) 678.

Jetzt können wir auch S als Funktion von R_0 angeben (Abb. 8)

$$S = n \cdot R_0 - 3r. \quad (7)$$

Das Flüssigkeitsmolekül ist im Durchschnitt als $(H_2O)_2$ angenommen, was einem Radius von $r = 2.4 \cdot 10^{-8}$ cm entspricht¹⁾.

Aus den Abb. 6 und 8 ist zu ersehen, daß bis etwa zur 7.65fachen Übersättigung S mit R_0 nahezu identisch ist; wobei besonders darauf hingewiesen sei, daß diese Übereinstimmung nur eine zufällige ist, da ja nach der W. THOMSONSchen Formel R_0 den Radius des Keimes darstellt. Wir sehen aber auch, daß es für jeden R_0 -Wert zwei zugehörige S -Werte gibt, d. h., daß für jede Übersättigung von der 5.4fachen ab — entsprechend dem kleinsten komplexen Molekül $(H_2O)_2$ — zwei Kerngrößen charakteristisch sind, und daß es schließlich eine Übersättigung geben muß, bei welcher alle vorhandenen Kerne zu Keimen geworden sind und sichtbare Tröpfchen bilden. Es ist das bei der 14.5fachen Übersättigung der Fall. Diese Forderung stimmt gut mit den Versuchsergebnissen überein.

2. Elektrisch geladene Kerne.

Wie bereits erwähnt, sind bei der kinetischen Behandlung des Problems die theoretischen Grundlagen noch unbefriedigend, wenn man einen unmittelbaren Einfluß der elektrischen Ladung auf die Tröpfchenbildung annimmt. Wenn hier — im Gegensatz zur Theorie von J. J. THOMSON²⁾ — auch angenommen wird, daß das Tröpfchen keine leitende Kugel ist, sondern ein dielektrisches Gebilde, muß für die Dielektrizitätskonstante ein Wert eingesetzt werden, der sich auf nur geringe Erfahrung stützt (die Dielektrizitätskonstante von an Dipole gebundenem Wasser liegt nach O. GLEMSER³⁾ zwischen 1.1 bis 6). Den Einfluß der Ladung auf die Kondensation können wir

¹⁾ Aus neueren Untersuchungen geht hervor, daß H_2O im kohärentflüssigen Zustand wesentlich stärker polymerisiert ist, und zwar zu $(H_2O)_6$ und $(H_2O)_3$. Es ist aber anzunehmen, daß bei Beginn der Kondensation das wachsende Gebilde weder in Dampfphase noch in kohärentflüssiger Phase, sondern eher in einem isolierten Zustand vorliegt, wie er z. B. bei einer Lösung von H_2O in organischen Lösungsmitteln herrscht. Hier besteht das Wasser aber durchweg aus Doppelmolekülen $(H_2O)_2$. Bei dieser Annahme können wir die Betrachtungen in der besprochenen Weise anstellen.

²⁾ J. J. THOMSON, Elektrizitätsdurchgang in Gasen. Leipzig 1906. ³⁾ O. GLEMSER, Z. Elektrochem. 44 (1938) 341.

vorwiegend als mittelbar auffassen, wenn wir auch hier den zur Kondensation führenden Übersättigungsgrad als Funktion von der Größe des Kernes bzw. des komplexen Moleküls betrachten. Ladungsträger stellen aber besonders große Molekülhäufungen mit der Ladung im Innern dar, was nach obigem funktionalen Zusammenhang auch unser Versuch aussagt. In grober Annäherung können wir daher auch hier die den verschiedenen Übersättigungen entsprechenden Kerngrößen angeben. Da nach dem Kurvenverlauf bereits bei größeren Übersättigungen als der 6fachen keine wesentliche Zunahme der Tröpfchenzahl mehr zu erwarten ist, darf allgemein $S=R_0$ gesetzt werden. Wie aus der Differentialkurve in Abb. 4 zu ersehen ist, liegt das Maximum der spezifischen Tröpfchenzahl bei etwa 5facher Übersättigung, was einem Kernradius von $7.3 \cdot 10^{-8}$ cm entspricht.

Da der die Kondensation an Ladungsträgern betreffende Versuch nur orientierenden Charakter hat, können über die Abhängigkeit der Tröpfchenzahl und der kritischen Übersättigung von der Stärke der Ionisierung über die bereits bekannte Tatsache hinaus, daß die kritische Übersättigung bei zunehmender Ionisierung schwach sinkt, keine Folgerungen gezogen werden.

Mit dem besonderen Hinweis, daß die aus den LENARDSchen Vorstellungen gewonnenen Folgerungen bezüglich der Kern- und Keimgrößen nur grobe Annäherungen sein können, seien die aus den verschiedenen Tröpfchenzahlen sich ergebenden wichtigsten Daten in den nachfolgenden Tabellen 1 bis 3 zusammengestellt.

Tabelle 1. Kritische Übersättigung.

Kurve	p_i/p_∞ (exp.)	p_i/p_∞ (theor.)	Temp. ° abs.	$S \cdot 10^3$ cm	$R_m \cdot 10^3$ cm	$R_0 \cdot 10^3$ cm
a	4.90	4.80	263	7.4	14.6	7.4
b	4.00	—	265	8.2	15.4	8.2
c	4.55	4.58	267	7.7	14.9	7.7

Tabelle 2. Höchste Gesamttröpfchenzahl.

Kurve	p_i/p_∞	Z/cm^3	$S \cdot 10^3$ cm		$R_m \cdot 10^3$ cm		$R_0 \cdot 10^3$ cm
			Min.	Max.	Min.	Max.	
a	14.50	$1.5 \cdot 10^4$	3.75		10.95		4.6
b	6.00	$1.9 \cdot 10^4$	2.5	6.6	9.7	13.8	6.6

Tabelle 3. Höchste spezifische Tröpfchenzahl.

Kurve	P_1/P_α im Bereich	Z/cm^3	$S \cdot 10^3 \text{ cm}$ (Mittel)		$R_m \cdot 10^3 \text{ cm}$ (Mittel)		$R_0 \cdot 10^3 \text{ cm}$
			Min.	Max.	Min.	Max.	
a	9.5—10	$3 \cdot 10^6$	2.9	5.05	10.1	12.3	5.25
b	4.8—5.1	$6 \cdot 10^6$	—	7.3	—	14.5	7.3

a = Kondensation bei Abwesenheit von Ionen und Staubeilchen.

b = Kondensation bei künstlicher Trägererzeugung und Abwesenheit von Staubeilchen.

c = Kondensation bei Abwesenheit von Ionen und bei Anwesenheit von Staubeilchen. Auswertung auf „Staubbefreiheit“ reduziert. (Unterscheidet sich im wesentlichen nur in den die kritische Übersättigung betreffenden Daten von Kurve a.)

Betrachtungen über die Bildungsmöglichkeit der Tröpfchen.

Bei der Methode der Zählung der bei einer bestimmten Übersättigung entstehenden Tröpfchen tauchen bezüglich der Verwendbarkeit der Methode immer wieder die Fragen auf:

1. Kann der Vorgang auch bei stärkeren Expansionen noch als adiabatisch betrachtet werden?

2. Wie beeinflusst die bei der Tröpfchenbildung freiwerdende Kondensationswärme die Tröpfchenzahl?

Zu 1. ist folgendes zu sagen: Wenn die Expansionsgeschwindigkeit sehr groß ist gegen einen eventuellen Druckausgleich durch Lufteintritt oder gegen die Wärmeleitung von außen, wird man wohl immer für eine bestimmte Zeit einen adiabatischen Zustand annehmen dürfen. Die Dauer dieses Zustandes hängt selbstverständlich vom Expansionsgrad ab. Leider lassen sich trägeheitslose Temperaturmessungen in adiabatisch expandierten Räumen nicht anstellen, und auch die diesbezüglichen Messungen von FLOOD¹⁾ können über die Temperaturerniedrigung im Expansionsaugenblick nichts aussagen.

Für die kinetische Behandlung des Problems wäre gerade hier eine bessere Kenntnis von großem Nutzen, während sie für die vorliegende Fragestellung weniger ins Gewicht fällt. Bei den Versuchen wurde während der Dauer einer Aufnahme niemals — auch nicht bei kleinen Expansionen — ein kontinuierlicher Anstieg der Tröpfchenzahl beobachtet. Gelegentliche Anhäufung der Tröpfchen an einer

¹⁾ H. FLOOD, Diss., Berlin 1933.

Stelle, wie sie schon mit dem Auge zu beobachten ist, wird durch entsprechende Leerstellen ausgeglichen und bei der Auswertung berücksichtigt. Die Ursache ist in den bereits erwähnten, nicht zu vermeidenden Luftströmungen und Wirbelbildungen in der Kammer zu suchen. Ist aber die Tröpfchenzahl während der Dauer eines einzelnen Versuches konstant, so kann angenommen werden, daß alle dieser Expansion entsprechenden Kerngrößen in sehr kurzer Zeit zu Keimen anwachsen, und daß diese Zeit — bestimmt für niedere Übersättigungen — kürzer als die Dauer des maximalen Übersättigungszustandes ist. Bei höheren Übersättigungen tritt die zweite Frage in den Vordergrund.

Auch im Falle der Unterbindung weiterer Tröpfchenbildung durch die freiwerdende Kondensationswärme behalten die Versuche dennoch ihren vollen Sinn, da hier eine Beeinflussung der Wirklichkeit¹⁾ näherkäme als die Theorie. Trotzdem wollen wir uns im folgenden mit diesem Problem kurz befassen, von der oft zitierten Tatsache ausgehend, daß ein Wassertröpfchen von 10^{-2} cm Durchmesser bei seiner Kondensation eine Wärmemenge freimacht, die 1 cm^3 Luft um 1°C erwärmen kann.

a) Größe der Nebeltröpfchen und Anzahl.

Die Größe der Wassernebeltröpfchen kann zwischen einem Wert von $r = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$, wie ihn WILSON²⁾ angibt, und $r = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ angenommen werden. Der letztere Wert geht aus den vorliegenden Versuchen hervor, wenn man annimmt, daß bei hohen Übersättigungen aller überschüssige Wasserdampf sich an den Keimen anlagert. Bei der Kondensation in elektrizitätsträgerfreier Luft erhält man dann bei 10facher Übersättigung etwa 10^6 Tröpfchen je cm^3 von der durchschnittlichen Größe $r = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$. Der gegenseitige Abstand d der Tröpfchen beträgt bei einer Tröpfchenzahl von 10^6 je cm^3 im Durchschnitt 10^{-2} cm — unabhängig vom Radius der Tröpfchen für $r \ll d$.

b) Wärmeausbreitung bei der Kondensation.

Die Tatsache, daß durch die Kondensationswärme eine Temperaturerhöhung der Umgebung verursacht wird, sagt nichts aus über den Verlauf des Wärmestromes. Letzteres ist aber allein darüber entscheidend, ob eine gewisse Zeit nach der Kondensation eines Tröpf-

¹⁾ Man denke auch an Nebelbildung in der freien Atmosphäre und dergleichen.

²⁾ C. T. R. WILSON, loc. cit.

chens an einer bestimmten Stelle an einer zweiten Stelle im bestimmten Abstand ein zweites Tröpfchen noch entstehen kann, d. h. ob dort noch die ursprüngliche Übersättigung herrscht.

Wir müssen also die Ausbreitung der Kondensationswärme näher betrachten. Ausgehend von der Differentialgleichung der Wärmeleitung in Gasen wurde der Verlauf der von einem Punkt sich kugelsymmetrisch in den Raum ausbreitenden Wärmewelle mathematisch untersucht¹⁾. Man gelangt zu einfachen Beziehungen zwischen ursprünglicher Wärmemenge, Höhe des Wärme- bzw. Temperaturmaximums in einem bestimmten Abstand vom Ausgangspunkt und der Laufzeit des Maximums bis zu dieser Stelle. Es wurde dabei zur Vereinfachung des Problems vorausgesetzt, daß die gesamte Kondensationswärme auf einmal und an einem Punkt im Raum frei wird und sich von da ausbreitet. (Es wäre das auf unseren Versuch bezogen der ungünstigste Fall.) Die Auflösung der Differentialgleichung ergibt:

$$U = \frac{Q_0}{8\alpha x \cdot \pi^{3/2}} \cdot \frac{e^{-x^2/4\alpha^2 t}}{t^{3/2}}, \quad (8)$$

wobei $\alpha^2 = \kappa / c \cdot s$.

U = Temperaturerhöhung am Ort x ; Q_0 = Wärmemenge zur Zeit t_0 am Ort x_0 ;
 x = Abstand von x_0 ; c = spezifische Wärme; t = Zeit; s = spezifisches Gewicht;
 κ = Wärmeleitzahl ($= 53 \cdot 10^{-6}$).

Für den vorliegenden Fall interessiert vor allem: Wann ist im Abstand x die Temperaturzunahme am größten, und wie hoch ist das Maximum?

Für die maximale Temperaturzunahme ist $dU/dt = 0$, und man erhält die einfache Beziehung

$$t = x^2 / 6\alpha^2 \quad (\alpha^2 = 0.25). \quad (9)$$

Zu diesem Zeitpunkt ist die Temperaturzunahme im Abstand x :

$$U = \frac{Q_0 \cdot \alpha^3}{8\alpha x \cdot \pi^{3/2}} \cdot \frac{e^{-3/4}}{6 \cdot \sqrt{6} \cdot x^3}. \quad (10)$$

Das ergibt nach Einsetzen der Konstanten:

$$U = Q_0 \cdot 11.3 \cdot 1/x^3. \quad (11)$$

In Tabelle 4 sind einige für den Versuch interessante Ergebnisse aus den Gleichungen (9) und (11) zusammengestellt.

¹⁾ Den mathematischen Ansatz verdankt Verfasser Herrn Prof. B. BAULE. Es sei auf die anschließend folgende Veröffentlichung hingewiesen.

Tabelle 4.

r (cm)	$x = 1 \cdot 10^{-2}$ cm		$x = 0.5 \cdot 10^{-2}$ cm		U' (°C)
	U (°C)	t (Sek.)	U (°C)	t (Sek.)	
$2.5 \cdot 10^{-5}$	$0.71 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-5}$	$5.7 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	0.028
$8 \cdot 10^{-5}$	$1.45 \cdot 10^{-2}$	$6.7 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-1}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	5.8
$1.4 \cdot 10^{-4}$	$0.77 \cdot 10^{-1}$	$6.7 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-1}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	31

In der letzten Spalte ist bei einer Tröpfchenzahl von 10^6 je cm^3 die errechnete Temperaturerhöhung U' eingetragen.

Man sieht, daß für die in Frage kommenden Tröpfchengrößen die von einem Tröpfchen ausgehende Wärmewelle schon im Abstand von 0.005 cm die Übersättigung nicht mehr beeinflußt, und daß auch bei einer Tröpfchenzahl $Z/\text{cm}^3 = 10^6$ für $r \leq 7 \cdot 10^{-5}$ cm die aus der Kondensationswärme errechnete Temperaturzunahme unbedeutend ist.

Diese Arbeit wurde im Rahmen allgemeiner Aerosoluntersuchungen auf Anregung von Herrn Prof. Dr. A. WINKEL durchgeführt, welchem ich für die vielseitige Unterstützung bei der Arbeit und für wertvolle Hinweise zu besonderem Dank verpflichtet bin. Herrn Prof. Dr. P. A. THIESSEN, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie, danke ich für sein stets förderndes Interesse und für anregende Diskussionen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglichte die Untersuchung durch Bereitstellung von Apparaten und Mitteln.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Über die Ausbreitung einer thermischen Störung.

Von

B. Baule.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 20. 3. 41.)

Es wird an Hand der Wärmeleitungsgleichung die Ausbreitung einer momentan freiwerdenden Wärmemenge beschrieben. Die dieserart hervorgerufene thermische Störung breitet sich mit abnehmender Geschwindigkeit und schnell sinkender Intensität in das umgebende Medium aus. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nimmt ab wie der reziproke durchlaufene Weg, die Intensität der Störung nimmt ab wie die dritte Potenz des reziproken durchlaufenen Weges, und die Zeit, die die Störung braucht, einen Ort im Abstände r zu erreichen, ist dem Quadrat dieses Abstandes proportional.

Die vorstehenden Untersuchungen von F. FREY warfen die Frage auf, in welcher Weise die bei der Kondensation freiwerdende Wärme aus einem Nebeltröpfchen in die Umgebung abfließt. Die Antwort auf diese Frage muß die Wärmeleitungsgleichung geben, die besagt, daß an jeder Stelle des Raumes und zu jeder Zeit die jeweilige zeitliche Änderung der Temperatur U der Divergenz des Temperaturgradienten proportional ist

$$U_t = a^2 (U_{xx} + U_{yy} + U_{zz}). \quad (1)$$

Hierin ist a eine Konstante, und zwar ist $a^2 = \kappa / \rho c$, wenn κ die Wärmeleitfähigkeit, ρ die Dichte und c die spezifische Wärme des umgebenden Mediums bedeuten.

Bei gegebenen Rand- und Anfangsbedingungen ist durch die Differentialgleichung (1) die Temperatur im ganzen Raum für jeden Zeitpunkt eindeutig bestimmt.

Für das vorliegende Problem machen wir die folgenden Annahmen:

Bis zum Zeitpunkt $t=0$ herrscht überall im Raum die gleiche Temperatur U_0 . Im Augenblick $t=0$ wird im Innern eines im Nullpunkt ruhenden punktförmigen Tröpfchens die Kondensationswärme Q_0 momentan frei, und diese Wärmemenge Q_0 kann sich in das umgebende homogene Medium hinein in allen Richtungen in gleicher Weise ausbreiten.

Die Temperatur der Umgebung hängt dann außer von der Zeit nur vom Abstände r des ins Auge gefaßten Punktes vom Nullpunkt ab: $U = U(r, t)$. Wir wollen nun die Temperatur als Funktion von r und t in der Form ansetzen:

$$U = U_0 + \frac{v(r, t)}{r} \quad (2)$$

und untersuchen, wie die Funktion $v(r, t)$ aussehen muß, damit U einerseits der Wärmeleitungsgleichung genügt und andererseits den Anfangsbedingungen entspricht.

Geht man mit diesem Ansatz in die Wärmeleitungsgleichung hinein, so bekommt man für die unbekannte Funktion $v(r, t)$ die Differentialgleichung

$$v_t = a^2 v_{rr}. \quad (3)$$

Wie man durch Einsetzen sofort bestätigen kann, ist

$$v = \frac{1}{\sqrt{t}} e^{-r^2/4a^2t} \quad (4)$$

eine Lösung dieser Differentialgleichung. Diese Lösung ist indessen für das vorliegende Problem unbrauchbar, da nach ihr die Temperatur im Nullpunkt zu jeder Zeit unendlich groß wäre, während sie unter den gegebenen Voraussetzungen doch sofort nach Einsetzen der Wärmeströmung auch im Nullpunkt von endlicher Größe sein muß. Man kommt zu einer brauchbaren Lösung, wenn man die Ableitung von (4) nach r bildet, die ja — da man es mit einer homogenen linearen Differentialgleichung zu tun hat — ebenfalls eine Lösung der Differentialgleichung (3) sein muß.

$$v = \frac{r}{2a^2\sqrt{t}} e^{-r^2/4a^2t} \quad (5)$$

ist so gut wie (4) eine Lösung der Differentialgleichung (3), woran auch eine als Faktor hinzugefügte freie Konstante nichts ändert.

$$U = U_0 + \frac{C}{2a^2\sqrt{t}} e^{-r^2/4a^2t} \quad (6)$$

ist demnach eine Lösung der Wärmeleitungsgleichung, und da diese Lösung der Anfangsbedingung genügt, daß zur Zeit $t=0$ überall im Raum außerhalb des Nullpunktes die Temperatur U_0 herrscht, so ist damit die Lösung unseres Problems gefunden, vorausgesetzt, daß man die freie Konstante C so wählen kann, daß für alle Zeiten nach $t=0$ die Gesamtwärmemenge im Raum genau um die freigewordene Kondensationswärme Q_0 über der ursprünglichen liegt. Das ist in der Tat der Fall.

Die Wärmemenge, die zur Zeit t innerhalb der Kugelschale zwischen r und $r+dr$ vorhanden ist, ist

$$4\pi r^2 dr \cdot \rho c U(r, t) = 4\pi \rho c \left\{ U_0 + C \cdot \frac{v(r, t)}{r} \right\} r^2 dr.$$

Der erste Term auf der rechten Seite ist die ursprüngliche Wärmemenge, der zweite gibt die Wärmesteigerung, hervorgerufen durch die Wärmeexplosion zur Zeit $t=0$ in Nullpunkt. Im ganzen Raum von $r=0$ bis $r=\infty$ ist somit an dieser Kondensationswärme die Menge

$$4\pi \rho c \int_0^\infty \frac{Cr^2}{2a^2 t^{3/2}} e^{-r^2/4a^2 t} dr$$

vorhanden.

Führt man die Integration aus, so fällt die Zeit t heraus, d. h. die Gesamtwärmemenge ist tatsächlich, wie es sein muß, von der Zeit unabhängig. Man bekommt

$$4\pi^{3/2} \rho c a C = Q_0, \text{ oder } C = \frac{Q_0}{4\pi^{3/2} \rho c a}.$$

Berücksichtigt man noch, daß $a^2 = \kappa / \rho c$ war, so haben wir als Lösung des vorgelegten Problems gefunden:

$$U = U_0 + \frac{Q_0}{8\pi^{3/2} a x t^{3/2}} e^{-r^2/4a^2 t}. \quad (7)$$

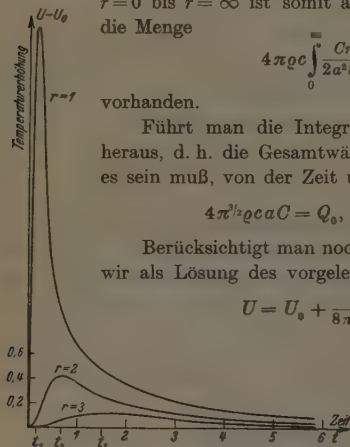


Abb. 1. Temperaturerhöhung an verschiedenen Orten in Abhängigkeit von der Zeit.

Hierdurch ist die Temperatur in jedem Punkt des Raumes als Funktion der Zeit eindeutig bestimmt.

Was bedeutet das Ergebnis? Greift man irgend-einen Raumpunkt im Abstände r vom Nullpunkt

heraus, so sieht (7) als Funktion von der Zeit so aus:

$$U - U_0 = A \frac{e^{-B/t}}{t^{3/2}}; \quad (8)$$

$$A = \frac{Q_0}{4\pi^{3/2} a x}; \quad B = r^2/4a^2.$$

Abb. 1 veranschaulicht diese Abhängigkeit. Je größer r , d. h. je weiter draußen der Punkt liegt, an dem man die Temperatur fortlaufend mißt, um so später erreicht die thermische Störung, hervorgerufen durch die im Nullpunkt freigewordene Wärmemenge, ihr Maximum, und um so geringer andererseits ist dieses Maximum.

$$t_{\max} = \frac{2}{3} B = \frac{r^2}{6\alpha^2} = \frac{qc}{6\alpha} r^2; \quad U_{\max} = U_0 + \alpha \cdot \frac{Q_0}{r^3} \quad (9)$$

$$\alpha = \left(\frac{3}{\pi e} \right)^{3/2} \frac{1}{qc} = \frac{0.21}{qc}.$$

Fragt man, an welcher Stelle des Raumes zu einer bestimmten Zeit t gerade die maximale Temperatursteigerung, also gewissermaßen die Detonation der im Nullpunkt erfolgten Wärmeexplosion, angekommen ist, so antwortet (9): Im Abstände $r = a\sqrt{6}\sqrt{t}$. D. h. die Temperaturdetonation durchreißt mit der Geschwindigkeit

$$\dot{r} = \frac{a}{2} \sqrt{6} \frac{1}{\sqrt{t}} = 1.23 \sqrt{\frac{x}{qc}} \frac{1}{\sqrt{t}} = \frac{3\alpha^2}{r}$$

den Raum. Diese Geschwindigkeit nimmt also, bei ∞ beginnend, in der Zeit wie $1:\sqrt{t}$ und im Raum wie $1:r$ ab, sie ist um so größer, je leitfähiger das Medium für die Wärme ist, und um so kleiner, je größer seine spezifische Wärmekapazität qc ist. Das Temperaturmaximum selbst ist von der Leitfähigkeit α unabhängig. Seine Höhe ist proportional der freigewordenen Wärmemenge Q_0 , umgekehrt proportional der Wärmekapazität qc und umgekehrt proportional der dritten Potenz des Abstandes.

Betrachtet man andererseits die Abhängigkeit der Temperatur vom Ort zu einem bestimmten Zeitpunkt t , so liefert (7) den in Abb. 2 wiedergegebenen Verlauf.

$$U = U_0 + D e^{-E^2}, \quad \text{worin} \quad D = \frac{Q_0}{8\pi^{3/2}\alpha x t^{3/2}}, \quad (10)$$

$$E^2 = \frac{1}{4\alpha^2 t} = \frac{qc}{4\alpha^2}.$$

Das Temperaturmaximum liegt zu jeder Zeit im Nullpunkt, seine Höhe nimmt mit der Zeit ab gemäß der Formel

$$U_{\max} = U_0 + \frac{D_1}{t^{3/2}}, \quad \text{worin} \quad D_1 = \frac{Q_0}{8\pi^{3/2}\alpha x} = \frac{Q_0 \sqrt{qc}}{44.6 x^2}.$$

In Abb. 2 ist die Abhängigkeit der Temperatur vom Abstände r für verschiedene Zeiten dargestellt. Die eingetragenen Kurven gelten für $q=1$, $c=1$, $\alpha=1$, $Q=44.6$. Setzt man diese Werte in (7) ein, so wird

$$U - U_0 = \frac{1}{t^{3/2}} e^{-r^2/4t}.$$

Die punktierte Kurve ist die Einhüllende der für verschiedene Zeiten eingetragenen Temperaturstandkurven. Ihre Gleichung ist

$$U_{\max} - U_0 = \frac{3.25}{r^3}.$$

Sie stellt die Höhe des Temperaturmaximums als Funktion des Ortes dar. Die Zeitmarken auf dieser Kurve zeigen zugleich das Fortschreiten des Maximums im Raum und das Erlahmen dieses Fortschreitens an. Der Berührungspunkt jeder Temperaturstandkurve

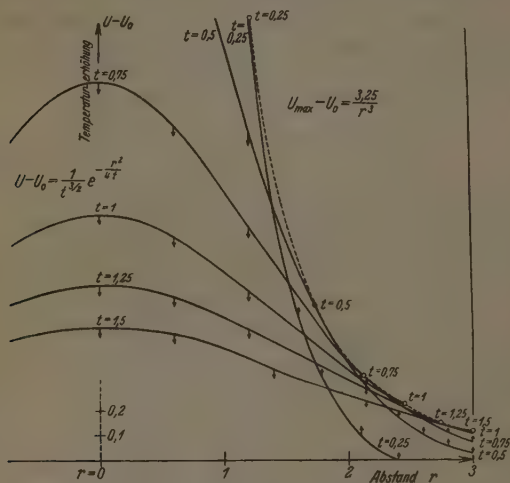


Abb. 2. Temperaturstand zu verschiedenen Zeiten.

mit der Einhüllenden gibt für den betreffenden Zeitpunkt den Ort an, an dem gerade die Temperatur ihren Höchstwert erreicht hat. Rechts von diesem Punkt, d. h. für größere r -Werte, hebt sich bei fortschreitender Zeit der Temperaturstand, links davon sinkt die Temperatur (im Bilde durch Pfeile angedeutet).

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie
und Elektrochemie.

Die photochemische Chlorierung und die durch Chlor sensibilisierte photochemische Oxydation von Tetrachloräthylen.

Von

Carl Schott¹⁾ und H.-J. Schumacher.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 8. 5. 41.)

Es wird die photochemische Chlorierung und die sensibilisierte Oxydation von Tetrachloräthylen eingehend untersucht.

Die Bildung von Hexachloräthan erfolgt nach der Gleichung $d[C_2Cl_6]/dt = k[J_{abs.}]^2[Cl_2]$. Die Quantenausbeute der Reaktion beträgt bei 80° C und Anwesenheit von 100 mm Chlor bei einer absorbierten Lichtmenge von $1.6 \cdot 10^{12} \text{ h}\nu/\text{sec} \cdot \text{cm}^3$ 340 Moleküle $h\nu$. Der Gesamtdruck und zugesetztes SO_2 beeinflussen die Reaktion nicht. Sauerstoff wirkt stark hemmend. Der Mechanismus der Reaktion wird angegeben.

Die sensibilisierte Oxydation des C_2Cl_4 erfolgt nach der Gleichung $\frac{dp}{dt} = \frac{[J_{abs.}][O_2]}{k' + k''[O_2]}$. Etwa 80% des C_2Cl_4 werden zu CCl_3COCl und 20% zu $COCl_2$ umgesetzt. Die Phosgenbildung nimmt mit steigender Temperatur langsam zu. Der Temperaturkoeffizient der Gesamtreaktion liegt bei etwa 1.0. Der Gesamtdruck hat nur einen sehr geringen Einfluß auf die Geschwindigkeit. Zusatz von C_2H_5OH hemmt die Reaktion stark. Die Quantenausbeute beträgt bei 60° C, einem Chlor- druck von 100 mm, einem Sauerstoffdruck von 200 mm und einer absorbierten Lichtmenge von $1.6 \cdot 10^{12} \text{ h}\nu/\text{sec} \cdot \text{cm}^3$ 230 Moleküle/ $h\nu$.

Interessant ist, daß auch bei Anwesenheit von sehr wenig O_2 , also unter Bedingungen, bei denen die sensibilisierte Oxydation nur mit sehr geringer Geschwindigkeit verläuft, die Chlorierung noch stark gehemmt wird.

Die Ergebnisse werden mit den bei den entsprechenden Reaktionen mit C_2HCl_3 erhaltenen verglichen. Es ist gelungen, ein Reaktionsschema aufzustellen, daß alle Erscheinungen in befriedigender Weise zu deuten gestattet.

Die Chlorierung und auch die photochemische Oxydation von Tetrachloräthylen wurden zuerst von R. G. DICKINSON und J. L. CARRICO²⁾ untersucht. Da die Verfasser besonders im Hinblick auf die Oxydation noch viele Fragen offengelassen haben und weder in der Lage waren, eine Geschwindigkeitsgleichung anzugeben noch bestimmte Angaben über den Reaktionsmechanismus zu machen, ist die Reaktion von uns nochmals genauer untersucht worden. Es erwies sich

¹⁾ D 30.

²⁾ R. G. DICKINSON und J. L. CARRICO, J. Amer. chem. Soc. **56**

(1934) 1473.

ferner als notwendig, auch die reine Chlorierung in dem für die Oxydation gewählten Temperaturbereich nochmals durchzumessen, denn auch hier scheinen die Angaben von DICKINSON und CARRICO nicht genügend vollständig zu sein, zumal dem von ihnen verwendeten Chlor stets etwas Sauerstoff beigemischt war.

Im folgenden wird zunächst über die reine Chlorierung berichtet und daran anschließend die sensibilisierte Oxydation behandelt.

A. Die Chlorierung von Tetrachloräthylen.

DICKINSON und CARRICO hatten für die Geschwindigkeit der Hexachloräthanbildung die Gleichung

$$-\frac{d[Cl_2]}{dt} = k [J_{abs.}]^{1/2} \cdot [Cl_2]$$

angegeben. In der folgenden Arbeit sollten einmal diese Aussagen, die sich auf stark streuende Ergebnisse stützten, überprüft und dann vor allem der Mechanismus dieser Reaktion, dessen Kenntnis für die Erforschung der sensibilisierten Oxydation unerlässlich ist, aufgeklärt werden.

Die Apparatur.

Für die Chlorierung und die sensibilisierte Oxydation wurde die gleiche Apparatur verwendet. Sie war im Prinzip so gebaut, wie sie von MÜLLER und SCHUMACHER¹⁾ an anderer Stelle eingehend beschrieben ist.

Das Reaktionsgefäß, ein zylindrisches Quarzgefäß mit planen Stirnwänden (Länge = 10 cm, Durchmesser = 5 cm), hatte einschließlich der Zuleitungen einen Inhalt von 175 cm³. Die abschließenden Glasventile, die Zuleitungen und das Quarzspiralanometer wurden elektrisch geheizt und auf Reaktionstemperatur gebracht. Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe von Heraeus, Hanau, die in end-on-Stellung brannte und konstant mit 120 Volt und 1,7 A belastet wurde. Mit Hilfe der Schottfilter BG 12 und GG 3 wurde aus einem homogenen, schwach konvergenten Strahlenbündel die Wellenlänge 436 m μ herausgefiltert. Die Lichtintensität wurde mit einer Thermosäule gemessen, die gegen eine Kohlenfadenlampe des Bureau of Standard, Washington D. C., geeicht war. Die Intensität des in das Reaktionsgefäß eindringenden Lichtes, J_0 , betrug $1,84 \cdot 10^{15}$ h ν /sec.

¹⁾ K. L. MÜLLER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 285.

Darstellung und Reinigung der Gase.

Das Tetrachloräthylen war ein Produkt der Firma Wacker, München. Es wurde fraktioniert destilliert und anschließend im Hochvakuum vom Sauerstoff befreit. Das Chlor wurde einer Bombe entnommen, mit Schwefelsäure getrocknet, verflüssigt und im Hochvakuum durch mehrmalige fraktionierte Destillation gereinigt.

Die Versuche und ihre Ergebnisse.

Die Versuche wurden zwischen 80 und 100 °C durchgeführt. In diesem Temperaturgebiet findet noch keine merkliche thermische Reaktion statt, auch ist nach dem Belichten keine Dunkelreaktion feststellbar. Die angegebenen Versuchstemperaturen erlaubten die Verwendung größerer Drücke von Tetrachloräthylen und vermieden eine Kondensation des gebildeten Hexachloräthans.

Die Versuche waren reproduzierbar. Eine zeitweise beobachtete Induktionsperiode war dadurch bedingt, daß beim Abschmelzen der Analysenfalle Spuren von Sauerstoff in die Apparatur gelangten.

Die Lichtreaktion verlief mit einer Druckabnahme gemäß der Bruttogleichung:



Die Reaktionsgeschwindigkeit ergab sich also aus der Druckänderung und konnte manometrisch verfolgt werden. Wie die Versuche zeigten, entsprach die Druckabnahme nach Reaktionsende der ursprünglich vorhandenen Menge Tetrachloräthylen. Zunächst seien einige Versuche wiedergegeben, die die von DICKINSON und CARRICO angegebene Geschwindigkeitsgleichung bestätigen.

In den Tabellen bedeuten P den Gesamtdruck, C_2Cl_4 den Druck an Tetrachloräthylen, Cl_2 den Druck des Chlors in mm Hg bei Versuchstemperatur, Σt die Reaktionszeit in Minuten, $\Delta p/t$ die Druckabnahme je Minute und T die Temperatur in Grad C. k ist die Geschwindigkeitskonstante, die von Punkt zu Punkt aus der Gleichung

$$-\frac{d[Cl_2]}{dt} = k[J_{abs}]^{1/2} \cdot [Cl_2]$$

berechnet wurde. Für J_{abs} wurden die den Chlordrücken entsprechenden Prozente des absorbierten Lichtes eingesetzt.

Aus den Versuchen, deren anfänglicher Verlauf wiedergegeben ist, ist zu sehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Wurzel des absorbierten Lichtes und der 1. Potenz des Chlordruckes verläuft. Tetrachloräthylen hat bei höheren Drücken (etwa oberhalb von 10 mm) keinen Einfluß.

In Versuch Nr. 17 ist die Lichtintensität durch ein Drahtgitter um das 0'304fache geschwächt worden. Bei Gültigkeit des J -Gesetzes sollte die Geschwindigkeit in Versuch Nr. 17 im Vergleich zu der im Versuch Nr. 19 auf das $1/0'304 = 0'55$ fache absinken. Experimentell wurde ein Abfall auf die Hälfte gefunden.

Nr. 19. $T = 80^\circ \text{C}$, J_0 .
 $C_2 Cl_4 = 24'1 \text{ mm}$, $Cl_2 = 99'5 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t$
0	123'6	—
1	122'1	1'50
2	120'7	1'40
3	119'3	1'40
4	118'0	1'30

Nr. 17. $T = 80^\circ \text{C}$, $J' = 0'304 \cdot J_0$.
 $C_2 Cl_4 = 12'7 \text{ mm}$, $Cl_2 = 109'5 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t$
0	122'2	—
2	120'6	0'80
4	119'1	0'75
6	117'9	0'60

Nr. 10. $T = 80^\circ \text{C}$, J_0 .
 $C_2 Cl_4 = 12'6 \text{ mm}$, $Cl_2 = 25'7 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	38'3	—
2	37'8	—
4	37'4	4'3
6	37'0	4'3
10	36'3	4'3

Nr. 14. $T = 80^\circ \text{C}$, J_0 .
 $C_2 Cl_4 = 38'7 \text{ mm}$, $Cl_2 = 161'2 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	199'9	—
0'5	198'1	4'6
1'0	196'4	4'5
2'0	193'3	4'3

Nr. 15. $T = 80^\circ \text{C}$, J_0 .
 $C_2 Cl_4 = 37'4 \text{ mm}$, $Cl_2 = 310'0 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	347'4	—
0'5	343'7	3'9
1'0	339'7	4'3
2'0	332'5	4'0
2'5	329'3	—

Nr. 16. $T = 80^\circ \text{C}$, J_0 .
 $C_2 Cl_4 = 37'6 \text{ mm}$, $Cl_2 = 452'7 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	490'3	—
0'5	483'8	4'0
1'0	477'8	3'8
1'5	472'3	3'8

Nr. 43. $T = 80^\circ \text{C}$, J_0 .
 $C_2 Cl_4 = 25'5 \text{ mm}$, $Cl_2 = 99'9 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	125'4	—
2	123'1	3'0
4	121'0	2'9
6	119'0	2'7
8	117'0	2'9
10	115'1	2'9
12	113'3	2'8

$k_{\text{Mittel}} = 2'9 \cdot 10^{-3}$

Nr. 40. $T = 80^\circ \text{C}$, J_0 .
 $C_2 Cl_4 = 50'4 \text{ mm}$, $Cl_2 = 100'2 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	150'6	—
2	148'2	3'2
4	145'9	3'2
6	143'6	3'3
8	141'4	3'3
10	139'2	3'4
12	137'1	3'3
14	135'0	3'4

$k_{\text{Mittel}} = 3'3 \cdot 10^{-3}$

Die Versuche von Nr. 40 an wurden mit einer Lampe durchgeführt, deren Intensität etwas schwächer war, als die der vorher

benutzten. Hierdurch ist der tiefere Wert der Konstanten bei den Versuchen mit hoher Nummer zu erklären.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurden einige Versuche bei 100° C durchgeführt.

Nr. 41. $T = 100^\circ \text{C}$, J_0 . $C_2\text{Cl}_4 = 51.1 \text{ mm}$, $\text{Cl}_2 = 100.1 \text{ mm}$.			Nr. 42. $T = 100^\circ \text{C}$, J_0 . $C_2\text{Cl}_4 = 50.9 \text{ mm}$, $\text{Cl}_2 = 100.2 \text{ mm}$.		
$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$	$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	151.2	—	0	151.1	—
1	149.0	6.0	1	148.9	6.0
2	146.9	5.9	2	146.8	6.0
3	144.9	5.8	3	144.8	5.8
4	142.9	6.0	4	142.8	6.0
5	141.1	5.6	5	140.9	5.9
6	139.3	5.8	6	139.0	6.0
7	137.6	5.6	7	137.2	5.9
8	135.9	5.8	8	135.5	5.8
$k_{\text{Mittel}} = 5.8 \cdot 10^{-3}$			9	133.8	5.9
			10	132.2	5.8
			12	129.2	5.7
			$k_{\text{Mittel}} = 5.9 \cdot 10^{-3}$		

Als Mittelwert der Konstanten aller bei 100° C durchgeführten Versuche ergab sich ein Wert von $5.8 \cdot 10^{-3}$, während der für die bei 80° C durchgeführten Versuche $3.3 \cdot 10^{-3}$ betrug. Hieraus ergibt sich ein Temperaturkoeffizient für 10° Temperaturerhöhung von

$$\left(\frac{5.8}{3.3}\right)^{1/2} = 1.76^{1/2} = 1.33.$$

Als Aktivierungsenergie für die Gesamtreaktion erhält man hieraus 7.35 kcal.

Die Quantenausbeute läßt sich leicht aus der gemessenen Lichtintensität, der Größe der Absorption und den experimentell bestimmten Geschwindigkeiten berechnen. Sie beträgt bei 80° C, einem Chlordruck von 100 mm, einem Tetrachloräthylendruck oberhalb von 10 mm Hg und einer absorbierten Lichtmenge von $1.6 \cdot 10^{12} \text{ h}\nu/\text{sec} \cdot \text{cm}^3$ rund 340 Moleküle/h ν .

Es wurden ferner einige Versuche mit SO_2 -Zusatz (etwa 200 mm) durchgeführt, um zu sehen, ob hierdurch die Reaktion beeinflusst wird. SO_2 wurde deswegen gewählt, weil SO_2 bei Gegenwart von Cl_2 im Licht mit bestimmten Klassen von Kohlenwasserstoffen Reaktionen eingeht¹⁾. Unter den hier beschriebenen Versuchsbedingungen war jedoch kein Einfluß festzustellen.

¹⁾ C. F. REED, USA.-Patent 2046090 (1936).

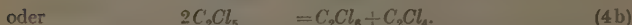
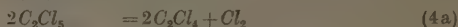
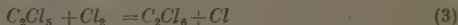
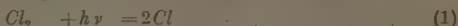
Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

Aus den Versuchen folgt, daß die in der Gasphase verlaufende photochemische Chlorierung von Tetrachloräthylen zu Hexachloräthan in homogener Reaktion über eine Kette verläuft. Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich in Übereinstimmung mit den Angaben von DICKINSON und CARRICO durch die Gleichung

$$+ \frac{d[C_2Cl_6]}{dt} = k[J_{abs.}]^{1/2}[Cl_2]$$

wiedergeben. Bei 80° C. in Gegenwart von 100 mm Chlor und einer absorbierten Lichtenergie von $1.6 \cdot 10^{12} \text{ hr}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ cm}^2$, beträgt die Quantenausbeute 340 Moleküle/hv. Erhöhung des Gesamtdruckes und Zugabe von SO₂ beeinflussen die Reaktion nicht. Der Temperaturkoeffizient beträgt je 10° Temperaturerhöhung 1.33.

Unterhalb von etwa 10 mm Tetrachloräthyldruck läßt sich dessen Konzentration nicht mehr vernachlässigen, es gilt dann eine andere Gleichung, die noch die Konzentration des Tetrachloräthylens enthält. Die experimentellen Befunde lassen sich durch folgendes Reaktionsschema zwanglos erklären:



Die Reaktionen (1) bis (4) führen zu der Geschwindigkeitsgleichung

$$+ \frac{d[C_2Cl_6]}{dt} = \frac{k_3}{k_1} [J_{abs.}]^{1/2} [Cl_2]$$

die, wenn man $\frac{k_3}{k_1}$ durch k ersetzt, mit der experimentell gefundenen Gleichung identisch wird.

Das angegebene Schema stimmt mit dem Mechanismus A von DICKINSON und CARRICO überein. DICKINSON und CARRICO konnten jedoch auf Grund ihrer Versuche nicht entscheiden, ob die Chlorierung über das Radikal C_2Cl_5 oder über Cl_3 führt. Abgesehen davon, daß der Ablauf zahlreicher analoger Reaktionen für das angegebene Schema spricht¹⁾, zeigt die im folgenden behandelte sensibilisierte Oxydation in eindeutiger Weise, daß das C_2Cl_5 -Radikal als Zwischenprodukt auftritt.

¹⁾ H.-J. SCHUMACHER, Z. angew. Ch. 49 (1936) 613; 53 (1940) 501.

Aus dem Temperaturkoeffizienten folgt, daß $q_3 = 1/2 q_4$ einen Wert von 7.4 kcal hat. Da die Aktivierungsenergie der Reaktion (4) sicherlich sehr klein ist, so kommt der Reaktion (3) eine solche von etwa 8 kcal zu. Das ist ein Wert, der durchaus zu denen analoger Reaktionen paßt¹⁾.

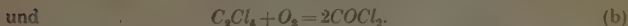
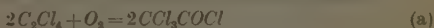
Erwähnt soll noch werden, daß die photochemische Chlorierung des Pentachloräthans²⁾ nach dem gleichen Gesetz und mit annähernd der gleichen Quantenausbeute verläuft, wie die hier behandelte Chlorierung des Tetrachloräthylens. Die Reaktionsmechanismen beider Reaktionen stimmen, wie nicht anders zu erwarten, weitgehend überein.

B. Die sensibilisierte Oxydation des Tetrachloräthylens.

Die folgende Untersuchung wurde in der eingangs beschriebenen Apparatur mit der gleichen, dort angegebenen Lichtintensität durchgeführt.

Vorversuche ergaben, daß die photochemische Chlorierung von Tetrachloräthylen durch geringe Mengen Sauerstoff stark gehemmt und durch große Mengen Sauerstoff nahezu völlig unterdrückt wird, während gleichzeitig eine sensibilisierte Oxydation stattfindet. Erst bei einem großen Wert des Verhältnisses Cl_2/O_2 macht sich die Chlorierung wieder bemerkbar.

Die durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Tetrachloräthylen verläuft in der Gasphase nach folgenden Bruttogleichungen:



Bezogen auf Tetrachloräthylen erfolgt nach (a) eine Druckabnahme von 50%, während nach (b) keine Druckänderung auftritt. Das Verhältnis der nach (a) und (b) umgesetzten Mengen ließ sich dementsprechend in allen den Fällen aus dem Enddruck berechnen, in denen, wie durch Analyse der Reaktionsprodukte festzustellen war, kein Chlorverbrauch eingetreten war. Die Chlorierung verläuft naturgemäß ebenfalls unter Verminderung der Molzahl. Bei ihrer Nichtberücksichtigung würde eine zu große Druckabnahme für die Oxydation angesetzt werden. Im Falle einer merklichen Chlorierung mußte noch die infolge von Hydrolyse der Reaktionsprodukte entstandene

¹⁾ H.-J. SCHUMACHER, Z. angew. Ch. 53 (1940) 501.

²⁾ H.-J. SCHUMACHER und W. THURAU, BODENSTEIN-Festschrift 1941.

und durch Titration bestimmte Säuremenge zur Festlegung der nach (a) und (b) umgesetzten Mengen herangezogen werden.

Die bei der Reaktion auftretende Druckverminderung wurde manometrisch verfolgt. Es war ferner möglich, die Reaktionsprodukte zum Zweck der Analyse in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle auszufrieren, die dann von der Apparatur abgeschmolzen und unter Jodkaliumlösung aufgebrochen wurde. Das durch das Chlor freigemachte Jod wurde mit $\frac{1}{10}$ norm. Thiosulfatlösung titriert. Die entstandene Säure wurde nach Zugabe von Kaliumjodat ebenfalls titrimetrisch bestimmt. Bezogen auf einen Teil Tetrachloräthylen entstehen bei Ablauf der Reaktion infolge von Hydrolyse nach (a) zwei, nach (b) vier Teile Säure.

Es zeigte sich, daß bei den bei 40° C durchgeführten Versuchen, die keinen Chlorverbrauch ergaben, durchschnittlich 81 % des Tetrachloräthylens zu Trichloracetylchlorid und 19 % zu Phosgen umgesetzt wurden. Von den Reaktionsprodukten bestanden dementsprechend rund 68 % aus CCl_3COCl und 32 % aus $COCl_2$. Mit steigender Temperatur nahm die Bildung von Phosgen langsam zu. Bei 60° C bestanden etwa 37 % der Reaktionsprodukte aus Phosgen.

Darstellung und Reinigung der Gase.

Chlor und Tetrachloräthylen wurden, wie oben beschrieben, dargestellt und gereinigt. Der Sauerstoff wurde durch Elektrolyse von 30%iger Kalilauge gewonnen, durch einen mit Palladiumasbest gefüllten Ofen geleitet und über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt. Kohlendioxyd, das als Zusatzgas verwandt wurde, wurde aus Magnesit durch Erhitzen ausgetrieben, bei tiefer Temperatur sublimiert und in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle aufbewahrt.

Die Versuche und ihre Ergebnisse.

Die Versuche wurden bei 40°, 60° und 80° C durchgeführt. Sie waren gut reproduzierbar. Einige Vorversuche zeigten, daß bei den gewählten Temperaturen keine thermische Reaktion stattfindet und nach dem Belichten keine Dunkelreaktion auftritt.

Die Bezeichnung in den folgenden Tabellen ist die gleiche, wie in den bei der Chlorierung angegebenen. Die Analysenergebnisse sind in Drucke mm Hg bei Versuchstemperatur umgerechnet. Die bei den 60°-Versuchen unter $\Delta p/\Delta t$ ber. aufgeführten Geschwindigkeits-

werte wurden mittels der Gleichung $\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{J_{\text{abs.}}[O_2]}{1200 + 35[O_2]}$ berechnet. In dieser Gleichung wurden die Sauerstoffdrucke in Millimeter Hg bei Versuchstemperatur und $J_{\text{abs.}}$ in Prozent von J_0 angegeben.

Der Einfluß des Chlors und der Lichtintensität.

Zunächst wurde untersucht, welchen Einfluß die Lichtintensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt.

Nr. 64. J_0 , $T = 60^\circ \text{C}$, $C_2\text{Cl}_4 = 40,6 \text{ mm}$, $\text{Cl}_2 = 400,9 \text{ mm}$, $\text{O}_2 = 200,9 \text{ mm}$.				Nr. 65. $J' = 0,304 \cdot J_0$, $T = 60^\circ \text{C}$, $C_2\text{Cl}_4 = 39,9 \text{ mm}$, $\text{Cl}_2 = 400,7 \text{ mm}$, $\text{O}_2 = 201,8 \text{ mm}$.			
$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$	$\Delta p/\Delta t$ ber.	$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$	$\Delta p/\Delta t$ ber.
0	642,4	—		0	642,4	—	
1	641,2	1,20	1,22	10	638,5	0,39	0,37
2	639,9	1,30		15	636,5	0,40	
3	638,6	1,30		20	634,5	0,40	
4	637,2	1,40		25	632,5	0,40	
6	634,6	1,30		30	630,6	0,38	
8	632,0	1,30		35	629,3	0,26	
10	629,4	1,30		40	628,1	0,24	
12	628,0	0,70		45	626,6	0,30	
14	626,7	0,65					

In Versuch Nr. 65 ist die Lichtintensität durch ein Drahtgitter um das 0,304fache geschwächt worden. Die Geschwindigkeit in Versuch Nr. 64 beträgt 1,30, die in Versuch Nr. 65 0,40 mm je Minute. Da $0,304 \cdot 1,30$ gleich 0,395 ist, folgt hieraus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Lichtintensität direkt proportional ist.

Den Einfluß des Chlors geben folgende Versuche wieder.

Nr. 44. J_0 , $T = 40^\circ \text{C}$, $C_2\text{Cl}_4 = 40,1 \text{ mm}$, $\text{Cl}_2 = 102,4 \text{ mm}$, $\text{O}_2 = 212,2 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	354,7	—
5	353,0	0,34
10	351,3	0,34
20	347,9	0,34
30	344,7	0,32
40	341,7	0,30
50	339,0	0,27
70	338,1	—

Titriert: 103,0 mm Cl_2 , 94,3 mm Säure (aus dem Enddruck: 94 mm). Phosgen: 17%. (Diese Angabe, wie auch die unter den folgenden Versuchen, besagt, daß 17% des Tetrachloräthylens in Phosgen umgesetzt wurden. Die Reaktionsprodukte enthielten demnach 34 Teile COCl_2 und 83 Teile CCl_3COCl .)

Aus der Druckabnahme von 16·6 mm folgt, daß sich 33·2 mm Tetrachloräthylen zu Trichloracetylchlorid und $40·1 - 33·2 = 6·9$ mm Tetrachloräthylen zu Phosgen umgesetzt haben. Daraus errechnet sich an Säure: $2 \cdot 33·2 + 4 \cdot 6·9 = 94·0$ mm Säure. Es wurden also aus der Druckabnahme 94·0 mm Säure berechnet, während in Übereinstimmung hiermit die Titration 94·3 mm ergab.

Das entstandene Phosgen läßt sich ebenfalls aus dem Enddruck berechnen. 6·9 mm von 40·1 mm Tetrachloräthylen, d. h. 17% setzen sich in Phosgen um.

Alle Angaben unter den Versuchen sind auf diese Weise berechnet bzw. analytisch bestimmt worden.

Nr. 47. J_0 , $T = 40^\circ \text{C}$, $C_2Cl_4 = 39·4$ mm,
 $Cl_2 = 51·0$ mm. $O_2 = 206·2$ mm.

ΣAt	P	$\Delta p / At$
0	297·1	—
15	294·8	0·15
30	290·1	0·16
50	287·0	0·16
80	282·0	0·16
100	279·4	0·13
∞	278·9	—

Nr. 49. J_0 , $T = 40^\circ \text{C}$, $C_2Cl_4 = 40·8$ mm,
 $Cl_2 = 308·6$ mm. $O_2 = 205·1$ mm.

ΣAt	P	$\Delta p / At$
0	554·5	—
1	553·4	1·10
3	551·1	1·15
5	549·1	1·00
7	547·3	0·90
9	545·5	0·90
11	543·7	0·90
13	541·9	0·90
15	540·4	0·75
19	539·3	0·27

Nr. 79. J_0 , $T = 60^\circ \text{C}$. $C_2Cl_4 = 39·8$ mm. $Cl_2 = 99·6$ mm. $O_2 = 199·3$ mm.

ΣAt	P	$\Delta p / At$
0	338·7	—
5	337·0	0·34
10	335·1	0·38
15	333·2	0·38
20	331·3	0·38
25	329·4	0·38
30	327·5	0·38
35	325·7	0·36
40	324·1	0·32
45	323·0	0·22
48	322·7	0·10
∞	322·7	—

Phosgen: 19·7%.

Wie die Versuche Nr. 44, 47 und 49 sowie 79 und 64 zeigen, ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Chlorkonzentration. Die Geschwindigkeiten verhalten sich wie die den verschiedenen Chlอร์ดrukken entsprechenden absorbierten Lichtmengen.

Der Einfluß der Tetrachloräthylenkonzentration.

Die folgenden Versuche zeigen, daß das Tetrachloräthylen, sobald es in Drucken oberhalb einiger Millimeter zugegen ist, keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Oxydation ausübt (Versuch 46. 44).

Nr. 46. J_0 , $T = 40^\circ \text{C}$, $C_2\text{Cl}_4 = 12.7 \text{ mm}$, $\text{Cl}_2 = 102.2 \text{ mm}$, $\text{O}_2 = 208.7 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t$
0	323.6	—
10	320.2	0.34
15	319.1	0.22
20	318.5	0.12
25	318.5	—

Titriert: 101 mm Cl_2 , 29 mm Saure (aus dem Enddruck: 30.4 mm). Phosgen: 20%.

In Versuch Nr. 46, bei dem die Anfangskonzentration an Tetrachloräthylen 12.7 mm beträgt, ist die Geschwindigkeit zu Beginn der Reaktion 0.34 mm je Minute. Wenn auch die Reaktionsgeschwindigkeit dann schnell absinkt, was durch den geringen Anfangsdruck an Tetrachloräthylen bedingt ist, so ist sie doch zu Beginn gleich der in Versuch Nr. 44 (S. 115), der mit derselben Chlor- und Sauerstoffmenge durchgeführt wurde. Auch die bei 80°C durchgeführten Versuche Nr. 83 und 84 zeigen die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration des Tetrachloräthylens.

Nr. 83. J_0 , $T = 80^\circ \text{C}$, $C_2\text{Cl}_4 = 40.0 \text{ mm}$,
 $\text{Cl}_2 = 101.1 \text{ mm}$, $\text{O}_2 = 200.1 \text{ mm}$.

Nr. 84. J_0 , $T = 80^\circ \text{C}$, $C_2\text{Cl}_4 = 80.7 \text{ mm}$,
 $\text{Cl}_2 = 100.0 \text{ mm}$, $\text{O}_2 = 200.8 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t$
0	341.2	—
5	339.5	0.34
10	337.6	0.38
15	335.8	0.36
20	333.8	0.40
25	332.0	0.36
30	330.1	0.38
35	328.3	0.36
40	326.5	0.36

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t$
0	381.5	—
5	379.7	0.36
10	377.8	0.38
20	374.4	0.34
30	370.8	0.36
40	367.2	0.36
50	363.7	0.35
60	360.0	0.37

Der Einfluß des Sauerstoffs und des Gesamtdruckes.

Den Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit geben die Versuche Nr. 69, 57, 62 und 56 wieder. Es zeigte sich, daß die Geschwindigkeit mit wachsender Sauerstoffmenge zunimmt, der Einfluß aber mit steigendem Sauerstoffdruck immer geringer wird.

Abb. 1 gibt den Einfluß des Sauerstoffes auf die Geschwindigkeit der Reaktion wieder. Die Druckabnahme je Minute, also die Trichloracethylchloridbildung, in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck ist darin graphisch dargestellt. Die bei niedrigem Sauerstoffdruck auftretende Chlorierung, die ja auch unter Druckverminderung verläuft, wurde bei der Berechnung der Geschwindigkeiten berücksichtigt.

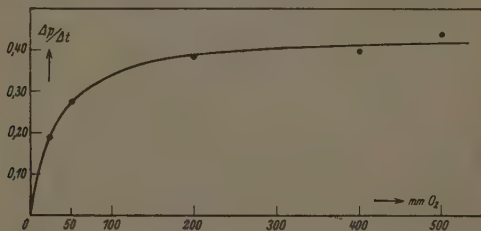


Abb. 1. Die Oxydationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck. Chlordruck = 100 mm, Tetrachloräthylendruck = 40 mm Hg. Temperatur = 60° C.

Nr. 69. J_0 , $T = 60^\circ \text{C}$, $\text{C}_2\text{Cl}_4 = 40.1 \text{ mm}$,
 $\text{Cl}_2 = 100.2 \text{ mm}$, $\text{O}_2 = 24.6 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t$	$\Delta p / \Delta t$ ber.
0	164.9	—	
5	163.9	0.20	0.17
10	162.9	0.20	
20	160.9	0.20	
30	158.9	0.20	
40	157.3	0.16	
50	155.7	0.16	
60	154.1	0.16	
70	152.7	0.14	
80	151.4	0.13	
90	150.3	0.11	
100	149.3	0.10	
110	148.5	0.08	
120	147.9	0.07	
125	147.9	—	

Nr. 57. J_0 , $T = 60^\circ \text{C}$, $\text{C}_2\text{Cl}_4 = 40.2 \text{ mm}$,
 $\text{Cl}_2 = 101.5 \text{ mm}$, $\text{O}_2 = 50.7 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t$	$\Delta p / \Delta t$ ber.
0	192.4	—	
5	191.0	0.28	0.27
10	189.4	0.32	
15	188.0	0.28	
20	186.6	0.28	
30	183.8	0.28	
40	181.0	0.28	
50	178.8	0.22	
60	176.7	0.21	
70	176.7	—	

Titriert: 101.7 mm Cl_2 . Kein Chlorverbrauch. Phosgen (aus Enddruck) 22%.

In diesem Versuch, gegen dessen Ende das Verhältnis $\text{Cl}_2:\text{O}_2$ sehr groß ist, macht sich die Chlorierung bemerkbar. — Titriert: 98 mm Cl_2 , Chlorverbrauch: 2.2 mm, Δp durch Oxydation 14.8 mm, Phosgen (aus Enddruck) = 25%.

Nr. 56. J_0 , $T = 60^\circ \text{C}$, $\text{C}_2\text{Cl}_4 = 40.3 \text{ mm}$,
 $\text{Cl}_2 = 100.9 \text{ mm}$, $\text{O}_2 = 200.8 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t$	$\Delta p / \Delta t \text{ ber.}$
0	342.0	—	
10	338.3	0.37	0.39
15	336.3	0.40	
20	334.4	0.38	
25	332.5	0.38	
30	330.6	0.38	
35	328.8	0.36	
40	327.5	0.26	
45	326.8	0.14	
50	326.6	0.04	
55	326.6	—	

Nr. 62. J_0 , $T = 60^\circ \text{C}$, $\text{C}_2\text{Cl}_4 = 40.2 \text{ mm}$,
 $\text{Cl}_2 = 101.5 \text{ mm}$, $\text{O}_2 = 499.5 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t$	$\Delta p / \Delta t \text{ ber.}$
0	641.2	—	
10	637.0	0.42	0.43
20	632.6	0.44	
25	630.4	0.44	
30	628.2	0.44	
35	626.2	0.40	
40	626.2	—	

Phosgen (aus Enddruck) 25%.

Titriert: 101.0 mm Cl_2 . Kein Chlorverbrauch. Phosgen (aus Enddruck) 23%.

Bei der Untersuchung des Druckeinflusses konnte festgestellt werden, daß der Gesamtdruck einen sehr geringen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Kohlendioxyd als Zusatzgas ergab bei einer Steigerung des Gesamtdruckes von 340 auf 680 mm (Versuch Nr. 59), eine Geschwindigkeitssteigerung von 0.02 mm je Minute, also um etwa 5% gegenüber anderen Versuchen mit den gleichen Chlor- und Sauerstoffmengen. Der Druckeinfluß war also so gering, daß er bei der Aufstellung der Geschwindigkeitsgleichung und der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit unberücksichtigt bleiben konnte.

Nr. 59. J_0 , $T = 60^\circ \text{C}$, $\text{C}_2\text{Cl}_4 = 40.4 \text{ mm}$, $\text{Cl}_2 = 101.1 \text{ mm}$, $\text{O}_2 = 201.0 \text{ mm}$,
 $\text{CO}_2 = 342.0 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t$	$\Delta p / \Delta t \text{ ber.}$
0	684.5	—	
5	682.7	0.36	0.39
10	680.9	0.36	
15	679.1	0.36	
20	677.1	0.40	
25	675.1	0.40	
30	673.1	0.40	
35	671.1	0.40	
40	669.2	0.38	
45	668.2	0.20	
50	668.2	—	

Der Temperaturkoeffizient und die Quantenausbeute der Reaktion.

Die bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Versuche (z. B. Versuch Nr. 44, S. 115; Nr. 59, S. 119; Nr. 83, S. 117) zeigen, daß mit Temperaturerhöhung sicherlich keine Geschwindigkeitssteigerung, sondern eher eine geringe Verminderung verbunden ist. Die Reaktion hat einen Temperaturkoeffizienten von nahezu 1.0.

Die Quantenausbeute, bezogen auf den Umsatz des Tetrachloräthylens zu Trichloracetylchlorid, beträgt bei 60° C, einem Chlor- druck von 100 mm Hg, einem Sauerstoffdruck von 200 mm Hg und einer absorbierten Lichtmenge von $1.6 \cdot 10^{12} \text{ h}\nu/\text{sec} \cdot \text{cm}^3$ rund 230 Moleküle/h ν .

Die Hemmung der Oxydation durch Zusatz von Äthylalkohol.

Wie SCHUMACHER und SUNDHOFF¹⁾ zeigen konnten, wird die durch Chlor sensibilisierte Phosgenbildung aus Chloroform und Sauerstoff bereits durch geringe Mengen von zugesetztem Äthyl- alkohol nahezu völlig unterdrückt. Die Dauer der Reaktionshemmung ist hierbei der Alkoholmenge proportional. Die unter der Einwirkung des Lichtes aus Chlor und Alkohol entstehenden Produkte sind da- gegen ohne jeden Einfluß auf die Reaktion. Das hat zur Folge, daß nach Verbrauch des Alkohols die ursprüngliche Reaktion mit un- vermindelter Geschwindigkeit einsetzt. Es konnte gezeigt werden, daß die hemmende Wirkung des Alkohols auf seiner Reaktion mit Cl-Atomen beruht. Dementsprechend war es möglich, aus diesen Versuchen eine obere Grenze für die Geschwindigkeit der hiermit konkurrierenden Reaktion $\text{Cl} + \text{HCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_3 + \text{HCl}$ anzugeben.

Es sollte nun durch analoge Versuche im System $\text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ versucht werden, Aussagen über die Geschwindigkeit der Reaktion $\text{Cl} + \text{C}_2\text{Cl}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_5$ zu machen. Man weiß zwar, daß diese Reaktion sehr schnell verläuft, ist aber, da ihre Geschwindigkeitskonstante nicht in der Reaktionsgleichung vorkommt, auf mehr oder weniger grobe Schätzungen angewiesen.

Es wurden dementsprechend einige Versuche mit Zusatz ver- schiedener Mengen Äthylalkohol [1 und 2 mm] durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß ebenfalls eine Hemmung der Oxydationsgeschwin- digkeit des Tetrachloräthylens auftritt, deren Dauer proportional der zugesetzten Alkoholmenge ist. Die Hemmung war jedoch nicht so- lange anhaltend, wie bei der Oxydation des Chloroforms, auch war der Übergang von der gehemmten zur nicht gehemmten Reaktion nicht scharf. Die Geschwindigkeitsänderung ging vielmehr allmählich vonstatten. Schließlich muß noch erwähnt werden, daß die Reaktions- produkte des Alkohols (offenbar infolge eines Wandeffektes) schwach hemmend wirkten, so daß also die ursprüngliche Geschwindigkeit während des ganzen Reaktionsablaufes nicht mehr erreicht wurde.

¹⁾ H.-J. SCHUMACHER und D. SUNDHOFF, Z. physik. Chem. **34** (1936) 300.

Aus den ersteren Angaben kann geschlossen werden, daß der Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten der Reaktionen der Cl -Atome mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und C_2Cl_4 erheblich geringer ist, als der der Cl -Atome mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und CHCl_3 . Während die ersteren sich um einen Faktor $10^5 - 10^6$ unterscheiden, dürfte im zweiten Fall dieser Faktor nur etwa $10^2 - 10^3$ betragen. Bei Zusatz von 1 mm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zu 40 mm C_2Cl_4 ist nämlich nach 30 Minuten die Oxydationsgeschwindigkeit des C_2Cl_4 auf etwa $\frac{1}{3}$ ihres Normalwertes gestiegen. Da nach 45 Minuten sicher der gesamte Alkohol verbraucht ist, dürfte das Verhältnis der Konzentration des $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zu der des C_2Cl_4 nach einer Reaktionsdauer von 30 Minuten etwa 1:150 betragen.

Die Chlorierung bei Gegenwart kleiner Sauerstoffmengen.

DICKINSON und CARRICO¹⁾ hatten festgestellt, daß der Gesamtverbrauch an Tetrachloräthylen bei Gegenwart kleiner Sauerstoffmengen sehr viel geringer ist, als man erwarten sollte, wenn Chlorierung und Oxydation nebeneinander herlaufen. Sie erklärten dies damit, daß bei Gegenwart von viel Sauerstoff ClO_2 gebildet werden soll, das einen Kettenmechanismus verursacht, während bei Gegenwart von wenig Sauerstoff lediglich C_2Cl_5 gebildet wird, das ohne Kettenverlauf oxydiert werden soll. Bereits an anderer Stelle²⁾ war auf die hier auftretenden Fragen näher eingegangen und dabei ausgeführt worden, daß die Oxydation sicher auf einem Wege verläuft und daß keine ClO_2 -Bildung auftritt. Die Erscheinung einer starken Sauerstoffhemmung, die nicht durch die sensibilisierte Oxydation zu deuten ist, muß mit größter Wahrscheinlichkeit durch einen Wandeffekt bedingt sein, die durch Adsorption eines Oxydationsproduktes gemeinsam mit dem jeweiligen Ausgangsstoff in die Lage versetzt wird, Kettenträger, in diesem Falle wäre es C_2Cl_5 , abzufangen.

Da bei der Chlorierung des Pentachloräthans, die ja völlig analog der des Tetrachloräthylens verläuft, kein solcher Effekt auftrat³⁾, obwohl natürlich die sensibilisierte Oxydation beider Verbindungen über das gleiche Peroxyd ($\text{C}_2\text{Cl}_5\text{O}_2$) verlaufen muß, wurden zunächst die Angaben von DICKINSON und CARRICO nachgeprüft.

Zu diesem Zwecke wurden Versuche mit stets dem gleichen Druck an Chlor und Tetrachloräthylen durchgeführt, denen wachsende

¹⁾ DICKINSON und CARRICO, J. Amer. chem. Soc. 56 (1936) 1473. ²⁾ H.-J. SCHUMACHER und W. THURAU, F. BODENSTEIN-Festband 1941. ³⁾ H.-J. SCHUMACHER und W. THURAU, loc. cit.

Mengen an Sauerstoff zugegeben wurden (0, 3, 10, 20, 50, 200 mm O_2). Es wurden durch Druckmessungen und Analysen die Geschwindigkeit der jeweiligen Chlorierung und Oxydation bestimmt. Es zeigte sich hierbei, daß die Geschwindigkeit der Oxydation gemäß der auf S. 118 gezeigten Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck verlief. Bei einem Sauerstoffdruck von 3 mm war sie dementsprechend außerordentlich klein, d. h. es wurde nur ein Bruchteil der C_2Cl_5 -Radikale durch O_2 weggefangen.

Man hätte hiernach in Analogie zum Verhalten des Pentachloräthans erwarten können, daß die Chlorierung nunmehr nur noch in geringem Maße gehemmt wird. Dies war jedoch nicht der Fall. Die Geschwindigkeit der Chlorierung war vielmehr auf etwa $1/10$ ihres Wertes bei Abwesenheit von Sauerstoff gesunken. Daß diese Befunde nicht durch das Gefäß bedingt, sondern charakteristisch für das Tetrachloräthylen sind, wurde dadurch bewiesen, daß im gleichen Gefäß die analogen Versuche mit Pentachloräthan durchgeführt wurden. Hier wurden aber die bereits früher erhaltenen Ergebnisse, die eingangs erwähnt wurden, reproduziert. Da in beiden Fällen das gleiche Peroxyd entsteht, die Reaktionsmischung sich also lediglich durch die Anwesenheit von C_2Cl_4 bzw. C_2HCl_5 unterschied, ist daraus zu schließen, daß der durch den Wandeinfluß bedingte zusätzliche Kettenabbruch, der nur im Falle des C_2Cl_4 auftritt, entweder durch die gleichzeitige Anwesenheit eines Oxydationsproduktes und von C_2Cl_4 bedingt wird, oder aber daß der Einfluß dieses Oxydationsproduktes im Falle des C_2HCl_5 durch Mitadsorption von C_2HCl_5 wieder aufgehoben wird.

Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

Faßt man die Versuchsergebnisse zusammen, so läßt sich sagen, daß die Konzentrationen von Chlor und Tetrachloräthylen keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Oxydation haben, und daß der Gesamtdruck eine vernachlässigbare geringe beschleunigende Wirkung ausübt. Lediglich die Lichtintensität und der Sauerstoffdruck bestimmen die Höhe der Geschwindigkeit.

Die Geschwindigkeitsgleichung lautet dementsprechend:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{J_{\text{abs.}}[O_2]}{k' + k''[O_2]}.$$

Durch Zusatz von Äthylalkohol wird die Oxydation gehemmt. Selbst bei kleinen Sauerstoffdrucken, bei denen die sensibilisierte

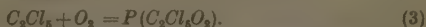
Oxydation nur noch sehr langsam verläuft, ist die Chlorierung stark gehemmt.

Vergleichen wir die gesamten Ergebnisse mit denen bei der Oxydation des Pentachloräthans gefundenen, so finden wir, daß beide Reaktionen, auch quantitativ, weitgehendst übereinstimmen. Das ist auch, da beide Reaktionen über die gleichen Zwischenprodukte verlaufen, nicht weiter verwunderlich. Um so bedeutungsvoller sind auftretende Unterschiede, und hier vor allem die verschiedenen große Phosgenausbeute. Während bei der Oxydation des C_2HCl_5 rund 10% in Phosgen umgesetzt werden, sind es beim C_2Cl_4 etwa 20%. Dies deutet darauf hin, daß die Phosgenbildung in beiden Fällen auf verschiedenem Wege eintritt. Dies führt zu dem Schluß, daß nicht das Peroxyd, das ja für beide Reaktionen das gleiche ist, sowohl in Trichloracetylchlorid wie auch in Phosgen zerfallen kann, sondern daß das ClO auf zwei Weisen mit dem Ausgangsstoffe reagiert¹⁾. Diese Frage konnte, so lange lediglich die Untersuchung über das C_2HCl_5 vorlag, noch nicht entschieden werden.

Für das Reaktionsschema erhalten wir demnach folgende Gleichungen:



C_2Cl_5 kann mit einem Cl_2 - (3') und einem O_2 -Molekül (3) reagieren. In einem Falle bildet sich Hexachloräthan, im anderen Falle das Peroxyd²⁾. Bei Anwesenheit von genügend Sauerstoff findet im wesentlichen Reaktion (3) statt.



Dieses mit P bezeichnete Molekül unbekannter Struktur kann unimolekular in Trichloracetylchlorid und ClO zerfallen, das die Kette fortsetzt.



Das Radikal ClO reagiert in zwei Weisen mit C_2Cl_4 . In einem Fall bildet sich Trichloracetylchlorid unter Rückbildung eines Cl -Atoms.

¹⁾ H.-J. SCHUMACHER und W. THÜRAUF, BODENSTEIN-Festband, loc. cit.

²⁾ Daß bei derartigen Reaktionen ein Peroxyd entsteht, konnte von SCHUMACHER und BRENSCHEDE nachgewiesen werden (W. BRENSCHEDE und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (A) 177 (1936) 245).

für die Bildung von CCl_3COCl aus C_2HCl_5 etwas andere Werte haben, wie bei der hier untersuchten Reaktion. Es ist dies nicht weiter verwunderlich, da ja in k' und k'' die Konstanten k_6 und k'_6 , die Wandreaktionen zukommen, enthalten sind.

Auch das Verhältnis k'/k'' ist in beiden Fällen ein anderes. Es beträgt beim C_2HCl_5 100 und beim C_2Cl_4 34. Im Falle der Oxydation des C_2HCl_5 ¹⁾ verläuft dementsprechend die den Einfluß des Sauerstoffes darstellende Kurve weniger steil, als beim C_2Cl_4 (siehe S. 118), d. h. der Sauerstoff hat beim C_2HCl_5 seine maximale Wirkung erst später erreicht, als beim C_2Cl_4 . Es ist dies offenbar dadurch bedingt, daß k_6 zum mindesten bei Anwesenheit großer O_2 -Mengen im Falle des C_2Cl_4 beträchtlich kleiner ist als beim C_2HCl_5 .

Über die Aktivierungsenergie der Teilreaktionen lassen sich nur wenige Angaben machen. q_2 dürfte 3 ÷ 5 kcal betragen. Reaktion (3) wird mindestens 10mal so schnell verlaufen wie (3'). Die Aktivierungswärmen von (4) und (5) dürften ebenfalls nur gering sein.

¹⁾ H.-J. SCHUMACHER und W. THÜRAUF, loc. cit.

Die retrograde Umwandlung. III.

Von

A. Smits.

(Mit 8 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 28. 3. 41.)

Die bei ND_4Br gefundene retrograde Umwandlung wird graphisch-thermodynamisch näher betrachtet. Dabei stellt sich heraus, daß bei höheren Drucken noch mehr interessante Erscheinungen auftreten können.

Es ist erwünscht, die Erscheinung der retrograden Umwandlung, welche bei ND_4Br gefunden worden ist, noch etwas näher, graphisch-thermodynamisch, zu betrachten. Es hat sich ergeben, daß die tetragonale Modifikation bei konstantem Druck oberhalb einer bestimmten höheren Temperatur und unterhalb einer bestimmten tieferen Temperatur sich in eine zu derselben Phase gehörigen, regulären Modifikation umwandelt.

Bei unseren statischen dilatometrischen Messungen wurde gefunden, daß diese beiden Umwandlungen in die reguläre Modifikation mit einer Volumenabnahme verbunden sind, so daß die zwei Umwandlungstemperaturen sich bei Druckerhöhung einander nähern müssen.

Die Umwandlungsgleichgewichtslinien S_2S_1 und $S_2''S_1''$ in Abb. 1¹⁾ werden dann bei einem bestimmten Druck zusammenfallen. Die zwei Kurven des inneren Gleichgewichtes, die immer mit starken Linien angegeben werden, berühren dann eben die Linien des Entmischungsgebietes und bei noch höherem Druck gilt die T , x -Abb. 2, und die Erscheinung der retrograden

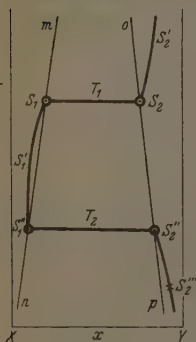


Abb. 1.

Umwandlung ist ganz verschwunden. Höchstens enthält die Linie für das innere Gleichgewicht $S_2'S_2''S_2'''$ in der regulären Phase noch zwei Inflexionspunkte.

¹⁾ Diese Abbildung ist Abb. 2 der Abhandlung in Z. physik. Chem. (B) 41 (1939) 445.

Wenn wir diese Resultate in der P, T -Projektion des unären Systems zum Ausdruck bringen, so bekommen wir Abb. 3.

Die Umwandlungslinien gehen bei höherem Druck im Punkt F ineinander über, welcher Punkt natürlich nicht ein kritischer Punkt, sondern ein Punkt ist, wo das Gebiet der tetragonalen Phase ein Ende genommen hat.

Hierbei ist aber noch zu bemerken, daß die in Abb. 3 angegebene Lage nicht die einzig mögliche ist.

Wenn nämlich das Entmischungsgebiet des Pseudosystems einen stabilen kritischen Mischungspunkt besitzt, so wird der Fall auftreten können, daß die durch Druckerhöhung hervorgerufene Lageänderung des Entmischungsgebietes in bezug auf die Verschiebung der inneren Gleichgewichtslinie im unären System der Art ist, daß die T, x -Abbildung bei einem bestimmten Druck durch die Abb. 4 gegeben ist.

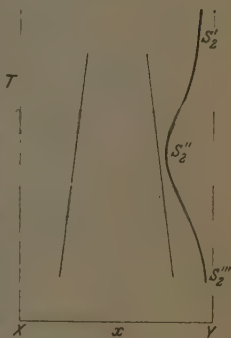


Abb. 2.

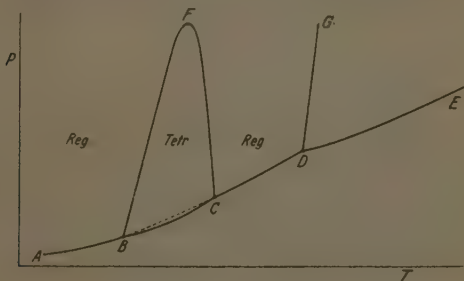


Abb. 3.

Hier berührt die Linie des inneren Gleichgewichtes die Entmischungslinie eben im oberen kritischen Mischungspunkt, so daß bei diesem Druck im unären System die kubische Modifikation im stabilen Gebiet kontinuierlich in die tetragonale Modifikation übergeht. Die innere Gleichgewichtslinie hat hier einen Inflexionspunkt mit hori-

zontaler Tangente. Bei etwas höherem Druck hat sich die Linie für das innere Gleichgewicht oben von der pseudobinären Entmischungslinie losgelöst, und obwohl der Inflexionspunkt noch besteht, ist die

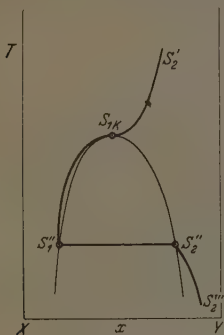


Abb. 4.

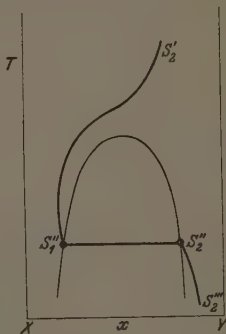


Abb. 5.

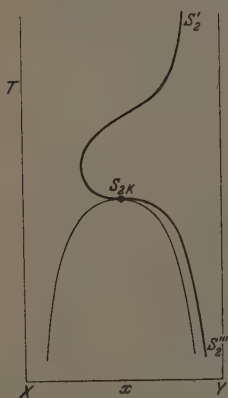


Abb. 6.

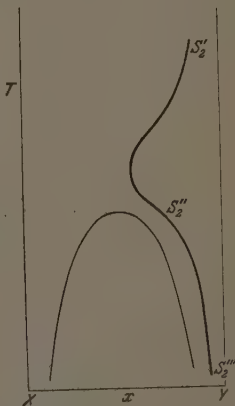


Abb. 7.

Tangente in diesem Punkt nicht mehr horizontal. Die zweite, d. h. die untere Umwandlung ist immer noch da, so daß die T, x -Abbildung eine Gestalt angenommen hat, wie in Abb. 5 angegeben ist.

Wenn aber der Druck viel höher steigt, ist es nicht ausgeschlossen, daß noch eine andere merkwürdige Änderung auftritt. Wenn nämlich die Mischung im Pseudosystem bei Druckerhöhung immer zunimmt, besteht die Möglichkeit, daß die innere Gleichgewichtslinie die Entmischungslinie zum zweiten Male im kritischen Mischungspunkt berührt, wobei eine Lage entsteht, wie in Abb. 6 gezeichnet ist.

Bei einem höheren Druck hat die innere Gleichgewichtslinie sich auch hier von der pseudobinären Entmischungslinie losgelöst und dann ist auch, wie Abb. 7 zeigt, die tiefste heterogene Umwandlung verschwunden.

Die inneren Gleichgewichtslinien $S'_2 S''_2 S'''_2$ in Abb. 2 und 7 haben, wie ersichtlich, im großen und ganzen dieselbe Gestalt, aber die Vor-

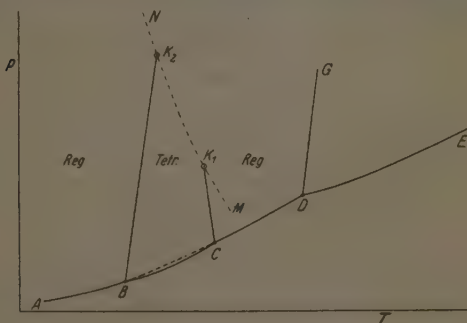


Abb. 8.

geschichte ist eine ganz andere. Nur in Abb. 7 ist die Gestalt dem Umstand zuzuschreiben, daß eine reguläre und eine tetragonale Phase bei zwei verschiedenen Temperaturen und Drucken identisch werden.

Die P, T -Projektion des unären Systems, Abb. 8, weicht dann auch für diesen Fall bedeutend von Abb. 3 ab.

Wenn wir mit Punkt M in dieser Projektion die Lage des kritischen Endpunktes für $(S_{\text{tetr.}} = S_{\text{reg.}}) + G$ im Pseudosystem bezeichnen, so wissen wir, daß von diesem Punkt eine Längsfaltenpunktskurve für $(S_{\text{tetr.}} = S_{\text{reg.}})$ ausgeht. Projizieren wir diese Kurve auf die P, T -Fläche, so bekommen wir die Linie MN . Dort, wo diese Faltenpunktskurve die Umwandlungslinien, die von C und B ausgehen,

schneidet, werden die koexistierenden tetragonalen und regulären Phasen identisch.

Aus unserer T, X -Abb. 4 ist ersichtlich, daß während im kritischen Punkt S_{1k} , welcher mit Punkt K_1 in Abb. 8 übereinstimmt, die Zusammensetzung eine ganz andere ist als in S_1'' , wo das innere Gleichgewicht sich, bei demselben Druck, bedeutend nach der tetragonalen Seite verschoben hat, und wo die Phase, welche deutlich tetragonal sein würde, sich bei Entziehung von Wärme in die reguläre Phase S_2'' umwandeln wird.

Der zweite kritische Punkt K_2 (siehe Abb. 8) wird nur auftreten können, wenn, in Zusammenhang mit dem relativ starken Sinken des Entmischungsgebietes bei Erhöhung des Druckes, das innere Gleichgewicht sich wieder, wie Abb. 6 zeigt, stark nach der regulären Seite verschiebt.

Amsterdam, Laboratorium für anorg. u. allg. Chemie der Universität.
6. März 1941.

Über den Vergleich von Nickel- und Kobalthalogenidspektren im kristallischen und gasförmigen Zustande.

(Die Einwirkung der Art der chemischen Bindung auf die Spektren ein- und zweiwertiger Halogensalze.)

Von

K. Butkow und Ir. Wojciechowska.

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 7. 4. 41.)

1. Einleitung. 2. Spektren des Nickelbromürs und der Nickel- und Kobaltjodüre. 3. Elementare Prozesse. 4. Vergleich von Spektren im kristallischen und gasförmigen Zustande. Einwirkung der Art der chemischen Bindung auf die Verschiebung langwelliger kontinuierlicher Absorptionsbanden bei ein- und zweiwertigen Halogensalzen. 5. Zusammenfassung.

1. Einleitung.

Die vorliegende Arbeit ist der Untersuchung der Spektren einiger Halogenverbindungen der Elemente der VIII. Gruppe gewidmet und bildet eine Fortsetzung der Forschung der Spektren der Halogenverbindungen von Metallen der II. Gruppe (*Hg*, *Zn*, *Cd*)¹⁾, der III. Gruppe (*Tl*)²⁾, der IV. Gruppe (*Sn*, *Pb*)³⁾ und der V. Gruppe (*Bi*, *Sb*, *As*)⁴⁾ des periodischen Systems der Elemente.

Die Absorptionsspektren der Kobalt- und Nickelchlorüre sind unlängst von MIESCHER⁵⁾ untersucht worden, der gezeigt hat, daß die Spektren der genannten Chlorüre kontinuierlich sind.

Ein anderes Resultat erhielt DATTA⁶⁾ bei Untersuchung des Absorptionsspektrums des Dampfes von *CoCl*₂ bei denselben physikalischen Bedingungen. DATTA erhielt im Absorptionsspektrum bei 800° C sechs Linien im Bereich von 6692 bis 6893 Å, die er dem Ion *Co*²⁺ zuschrieb.

Bis jetzt sind die Absorptionsspektren der Kobalt- und Nickelbromüre und Jodüre noch nicht untersucht worden, und das Ziel

¹⁾ K. BUTKOW, Z. Physik 71 (1931) 678. Phys. Z. d. Sowjetunion 4 (1933) 577 (weiterhinsoll diese Arbeit mit I bezeichnet werden). ²⁾ K. BUTKOW, Z. Physik 58 (1929) 232. Handbuch der Experimentalphysik, Erg.-Bd. I (1931) 397 (weiterhin soll diese Arbeit mit II bezeichnet werden). ³⁾ K. BUTKOW, Phys. Z. d. Sowjetunion 5 (1934) 906; loc. cit. I. ⁴⁾ K. BUTKOW, Z. Physik 90 (1934) 810. Z. exper. u. theor. Physik (russ.) 9 (1939) 567. ⁵⁾ E. MIESCHER, Helv. phys. Acta 11 (1938) 463. ⁶⁾ S. DATTA, Sci. and Cult. 3 (1938) 495.

dieser Arbeit ist die Ermittlung der genannten Spektren und der Vergleich derselben mit den entsprechenden der Kristalle.

Emissionsspektren des Kobaltchlorürs (im Gebiet von 4300 bis 4900 Å) und des Nickelchlorürs (im Gebiet von 3900 bis 4700 Å) in Quarzröhren bei einer elektrodenlosen Entladung untersuchte MORE¹⁾ mit Hilfe eines Gitters mit einer Dispersion von 2'5 Å pro Millimeter. Träger dieser Spektren sind zweiatomige Radikale $NiCl$ und $CoCl$. MORE erhielt und analysierte vier Systeme von Banden für das Spektrum von $NiCl$.

Kobalt- und Nickeljodüre sind sehr hygroskopisch. Darum wurden die Präparate der Firma Kahlbaum, deren wir uns bei der Arbeit bedienten, längere Zeit getrocknet und im Vakuum in Anwesenheit von P_2O_5 bei ununterbrochener Arbeit einer Hochvakuum-pumpe destilliert.

Das Nickelbromür wurde durch direkte Synthese aus den Elementen erhalten. In demselben Quarzgefäß, wo späterhin die Untersuchung des Absorptionsspektrums des Nickelbromürs vor sich ging, befanden sich Brom und metallisches Nickel (letzterer in geringem Überschuß im Verhältnis zu der Formel $NiBr_2$). Nach dem Trocknen ließen wir das Brom gefrieren, und das Gefäß wurde evakuiert und von der Pumpe abgeschmolzen. Dann wurde das Quarzgefäß allmählich bis 700° C erhitzt. Die Synthese begann bei Rotglut, und als Resultat der Reaktion wurden goldigbraune Kristalle des Nickelbromürs erhalten.

2. Spektren des Nickelbromürs und der Nickel- und Kobaltjodüre.

$NiBr_2$. Das Nickelbromür ist eine minderbeständige Verbindung, als das entsprechende Chlorür: für das Chlor über $NiCl_2$ $\log p_{\text{Atm.}} = -14.19$ bei $t = 450^\circ \text{C}$, während für das Brom über $NiBr_2$ $\log p_{\text{Atm.}} = -11.13$ bei $t = 410^\circ \text{C}^2)$.

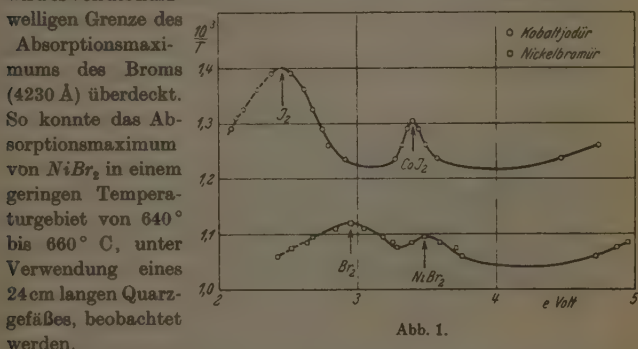
Darum tritt das Absorptionsspektrum des Nickelbromürdampfes zusammen mit dem Spektrum des Produktes der thermischen Dissoziation von $NiBr_2$ — des freien Broms — auf.

Beim allmählichen Erhitzen des Quarzgefäßes mit dem Nickelbromür entsteht im Spektrum eine kontinuierliche Absorption bei der Untersuchungsgrenze 1900 Å, welche sich bei 460° C bis auf 2250 Å

¹⁾ K. R. MORE, Physic. Rev. 51 (1937) 1019. ²⁾ K. JELLINEK und R. ULOTH, Z. anorg. allg. Chem. 151 (1926) 157 (weiterhin soll diese Arbeit mit I bezeichnet werden). Z. physik. Chem. 119 (1926) 184.

verbreitet. Bei weiterer Erhitzung treten im Spektrum Absorptionsgebiete zutage mit Absorptionsmaxima von 4230 Å und 3530 Å (siehe Abb. 1). Das kontinuierliche Absorptionsmaximum 4230 Å (2'92 eV) geht auf der Seite der langen Wellen in diskrete Absorptionsbanden über und gehört zusammen mit ihnen zum bekannten Spektrum des Moleküls $Br_2^{1)}$.

Das Maximum 3530 Å (3'50 eV) war früher nicht bekannt und muß dem Spektrum des Moleküls $NiBr_2$ zugeschrieben werden. Dieses Maximum tritt bei der Temperatur von 640° C auf, und schon bei 660° C wird es von der kurz-



Die Entwicklung der Absorptionsgrenzen verschiedener Teile des Spektrums bei Temperaturänderung geht aus Abb. 1 hervor.

MIESCHER²⁾ hat gezeigt, daß die Moleküle des zweiwertigen Nickel- und Kobaltchlorürdampfes unter denselben Bedingungen, bei welchen ihre Spektren erhalten wurden, keine bemerkbare Polymerisation aufweisen. Die unten angeführten thermodynamischen Berechnungen für Jodüre und Bromüre stimmen in der Voraussetzung des Fehlens der Polymerisation mit dem Versuch überein. Infolgedessen kann man die dreiatomigen Moleküle des MX_2 -Types als Träger der von uns erhaltenen Bromür- und Jodürspektren betrachten.

Die Untersuchung von $NiBr_2$, CoJ_2 und NiJ_2 wurde mit Hilfe des kleinen Quarzspektrographen der Firma Hilger und des großen Spektrographen der Firma Schmidt & Haensch mit einer Quarzprisma (Dispersion von 7'5 Å pro Millimeter für 2500 Å) durch-

¹⁾ H. KUHN, Z. Physik 89 (1926) 77.

²⁾ E. MIESCHER, loc. cit.

geführt. Eine starke Wasserstofflampe und eine mit Überlastung des Fadens arbeitende Wolframlampe waren die Quellen des kontinuierlichen Spektrums.

CoJ₂. Der Dissoziationsdruck des Joddampfes bei thermischer Dissoziation des Kobaltjodürs wird bestimmt aus $\log p_{\text{Atm.}} = 4.0$ bei der Temperatur von 410°C^1 , daraus ersieht man, daß CoJ₂ weniger beständig als NiBr₂ ist. Darum wird auch im Falle des Kobaltjodürdampfes das Spektrum des Moleküls CoJ₂ teilweise durch das Absorptionsspektrum des freien Jods überdeckt.

Bei der Temperaturerhöhung erscheint das Absorptionsspektrum des Kobaltjodürdampfes in Form eines kontinuierlichen Spektrums bei 1900 \AA , sich allmählich in der Richtung nach den langen Wellen hin entwickelnd. Bei $t = 433^\circ \text{C}$ erreicht die langwellige Grenze 2180 \AA .

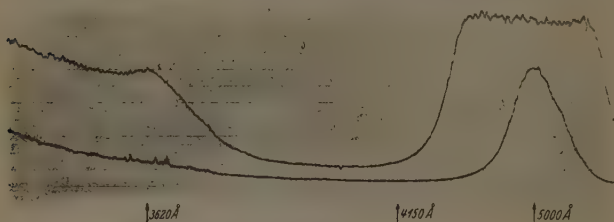


Abb. 2.

Bei derselben Temperatur kann schon eine bedeutende Absorption von den Molekülen des freien Jods im sichtbaren Bereich gegen 5000 \AA mit den kennzeichnenden diskreten Banden von J₂ für Wellenlängen über 5000 \AA beobachtet werden.

Bei der Temperatur von 491°C tritt in der Absorption ein Gebiet des kontinuierlichen Spektrums mit einem Maximum von 3620 \AA (3.41 eV) auf, der der Absorption des Moleküls CoJ₂ zugeschrieben werden muß. Bei der Temperatur von 550°C wird das genannte Maximum von der kurzwelligen Grenze des Jodabsorptionsmaximums 5000 \AA überdeckt (siehe Abb. 2).

Der Abstand zwischen den Absorptionsmaxima des Jods und des Kobaltjodürs (0.90 eV) ist viel bedeutender als zwischen den entsprechenden Maxima des Broms und des Nickelbromürs (0.55 eV). Darum wird das Absorptionsmaximum in einem viel weiteren Tem-

¹⁾ K. JELLINEK und R. ULOTH, loc. cit. 7

peraturintervall $\Delta t \sim 60^\circ$ als das Absorptionsmaximum von $NiBr_2$ ($\Delta t \sim 20^\circ$) beobachtet.

Der Temperatureinfluß auf die Lage der Absorptionsgrenzen verschiedener Absorptionsgebiete im Spektrum des Kobaltjodürdampfes ist aus Abb. 1 zu ersehen.

NiJ_2 . Das Nickeljodür ist so unbeständig, daß ein aus diesem Stoff hergestelltes Präparat, das im Vakuum mit Phosphorpentoxyd ausgetrocknet war, bei Erwärmung das Jodspektrum ergab. Um sich von der Identität des erhaltenen Spektrums mit dem Absorptionsspektrum des freien Jods zu überzeugen, photographierten wir eine Reihe von Absorptionsspektren gesättigten Dampfes des reinen Jods bei verschiedenen Temperaturen. Die erste Kurve in Abb. 3 erhielten wir mit Nickeljodür, die zweite Kurve mit reinem Jod. Im letzten Falle trat schon bei $60^\circ C$ das Absorptionsgebiet deutlich hervor (teils kontinuierliche, teils diskrete Absorption) mit dem Maximum gegen 5000 \AA . Bei $147^\circ C$ und dem Druck 390 mm Hg macht sich im Spektrum des reinen Jods das kontinuierliche Absorptionsmaximum bei 2670 \AA bemerkbar, welches auch bei Anwendung des großen Spektrographen von Schmidt & Haensch sich nicht in diskrete Absorptionsbanden auflöst.

Dieses zweite Maximum in der Absorption des gesättigten Joddampfes

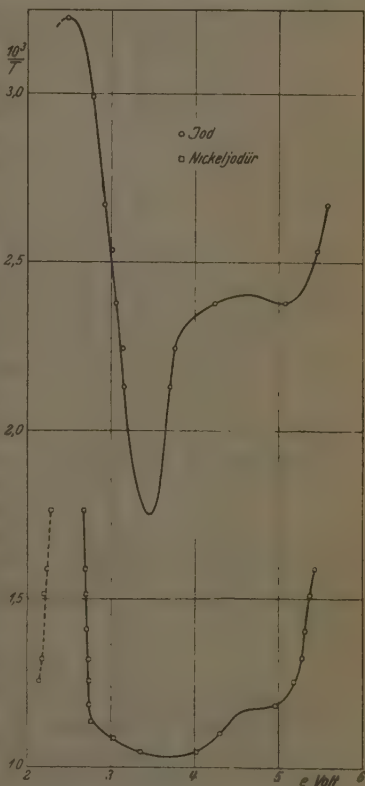


Abb. 3.

bei der Länge der absorbierenden Schicht von 24,5 cm kann in dem geringen Temperaturintervall von 140° bis 150° C beobachtet werden.

In diesem Gebiet des Jodabsorptionsspektrums bei stärkerem Druck und höherer Temperatur beobachteten PRINGSHEIM und ROSEN¹⁾ diskrete Jodbanden. Diese

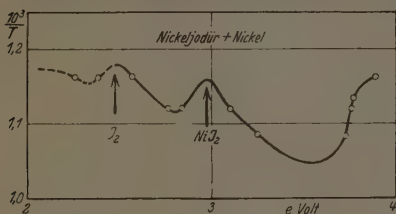


Abb. 4.

Jodbanden erschienen im Bereich von 2500 bis 2700 Å im Spektrum des ungesättigten Joddampfes bei dem Druck von 815 mm Hg und der Temperatur von 690° C²⁾ (bei einer Länge der Absorptionsschicht von 15 cm). Allem Anschein

nach gehört das von uns erhaltene Maximum (2670 Å) nicht zum Bandensystem von PRINGSHEIM und ROSEN.

In der Abb. 3 sind die Gebiete des kontinuierlichen Spektrums mit ununterbrochenen Linien wiedergegeben, die diskrete Absorption mit punktierten Linien.



Abb. 5.

Nach Zusatz eines Überschusses von metallischem Nickel in das Quarzgefäß mit dem Nickeljodür und darauffolgendem Auspumpen und Abschmelzen wurde das Spektrum des Joddampfes weniger intensiv. Die allmähliche Entwicklung der Grenzen verschiedener Absorptionsgebiete für das Präparat $NiJ_2 + Ni$ ist in Abb. 4 gezeigt.

¹⁾ P. PRINGSHEIM und B. ROSEN, Z. Physik 50 (1928) 1.

²⁾ D. T. WARREN,

Physic. Rev. 47 (1935) 1.

Das Absorptionsspektrum des Jods im sichtbaren Teil des Spektrums des Präparates $NiJ_2 \cdot Ni$ erscheint nur bei $575^\circ C$. Dank einer solch hohen Temperatur unterscheidet sich die Intensitätsverteilung im diskreten Teil seines Spektrums sehr stark von der bei entsprechenden Banden des reinen Jods.

Bei $620^\circ C$ tritt im Spektrum des Präparates $NiJ_2 + Ni$ ein neues Gebiet kontinuierlicher Absorption auf mit einem Maximum 4150 \AA (2.97 eV), das wir der Absorption des Moleküls NiJ_2 zuschreiben (siehe Abb. 5). Das Absorptionsmaximum 4150 \AA kann nur in dem geringen Temperaturintervall etwa 20° beobachtet werden (siehe Abb. 4). Bei weiterer Temperaturerhöhung wird dieses Maximum von der kurzwelligen Grenze des entsprechenden Jodspektrumgebietes überdeckt¹⁾.

3. Elementare Prozesse.

Zur Deutung der erhaltenen kontinuierlichen Spektren der Jodüre und des Bromürs ist es notwendig, die Energie der verschiedenen Dissoziationsstypen zu berechnen nach den Gleichungen:

$$(MX_2) + D_1 = (M) + 2(X), \quad (1)$$

$$(MX_2) + D_2 = (M) + (X_2), \quad (2)$$

$$(MX_2) + D_3 = (MX) + (X^*), \quad (3)$$

$$(MX_2) + D_4 = (MX) + (X), \quad (4)$$

wo M die Atome des Kobalts oder Nickels und X die Atome des Halogens bezeichnen. X^* ist ein Atom in angeregtem Zustande.

Wie bekannt ist²⁾

$$D_1 = Q_{MX_2} + S_M + D_{X_2} + S_{X_2} - S_{MX_2},$$

Q_{MX_2} Reaktionswärme, S_{MX_2} und S_M Sublimationswärme des Salzes und des Metalles, S_{X_2} Verdampfungswärme (Br_2) oder Sublimationswärme (J_2) des Halogens, D_{X_2} Dissoziationsenergie eines Halogenmoleküls.

Alle Größen sollen auf den absoluten Nullpunkt reduziert werden.

Die Sublimationswärme ist beim absoluten Nullpunkt für Kobalt und Nickel die gleiche³⁾: $S_{Ni} = 89.44 \text{ kcal pro Mol}$ (3.88 eV). Die Be-

¹⁾ Bei der Untersuchung von NiJ_2 (ohne metallisches Nickel) im Bereich von 2360 bis 2280 \AA bei $t = 280$ bis $450^\circ C$ bemerkten wir etwa 17 sehr schwache diffuse Banden, die zu messen nicht gelang. Es ist möglich, daß diese Banden dem Absorptionsspektrum des Jods angehören. ²⁾ Siehe z. B. K. BUTKOW, loc. cit. I.

³⁾ H. A. JONES, I. LANGMUIR und G. M. J. MACKAY, Physic. Rev. **30** (1927) 201. O. RUFF, Z. angew. Ch. **42** (1929) 807.

Tabelle 1¹⁾.

	Q_{MX_2}	S_M	D_{X_2} ²⁾	S_{X_2}	S_{MX_2}	D_4	A ³⁾	D_3	D_2	D_1
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$NiCl_2$	3'24	3'88	2'48	—	2'73	3'44	0'11	3'55	4'39	6'87
$NiBr_2$	2'67	3'88	1'96	0'36	2'50	3'19	0'45	3'64	4'41	6'37
NiJ_2	1'61	3'88	1'54	0'66	2'22	2'74	0'94	3'64	3'93	5'47
$CoCl_2$	3'33	3'88	2'48	—	1'65	4'02	0'11	4'13	5'56	8'04
$CoBr_2$	2'78	3'88	1'96	0'36	1'52	3'73	0'45	4'18	5'50	7'46
CoJ_2	1'69	3'88	1'54	0'66	1'34	3'05	0'94	3'99	4'57	6'11

rechnung der Sublimationswärme beim absoluten Nullpunkt für Salze (S_{MX_2}) wird an einer anderen Stelle angeführt. Die Reaktionswärmen (Q_{MX_2}) werden den physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT und BÖRNSTEIN entnommen.

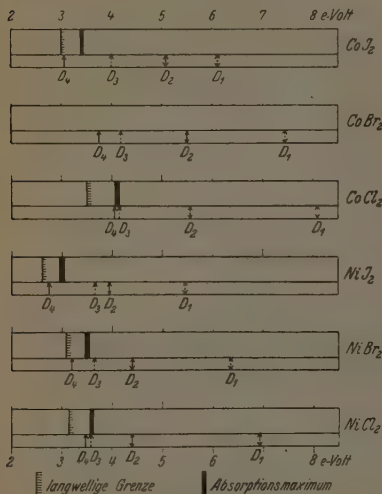


Abb. 6.

atoms $D_3 = D_4 + A$, wo A die Anregungsenergie des Halogenatoms ist³⁾.

Tabelle 1 zeigt die Werte der Dissoziationsenergien laut den

¹⁾ Alle Größen sind in e-Volt ausgedrückt. ²⁾ H. KUHN, loc. cit. ³⁾ L. A. TURNER, Physic. Rev. 27 (1926) 397. ⁴⁾ Siehe z. B. K. BUTKOW, loc. cit. I.

Wir nehmen an, daß für die zu untersuchenden Kobalt- und Nickelsalze, wie für stark polare Verbindungen⁴⁾ $2 D_4 = D_1$.

Für stärkere Polarität der Salze CoX_2 und NiX_2 im Vergleich zu den entsprechenden Verbindungen ZnX_2 , CdX_2 , HgX_2 sprechen die hohen Siedepunkte der Kobalt- und Nickelchlorüre und die geringen Ionisationspotentiale von Ni und Co im Vergleich zu den von Zn , Cd , Hg .

Die Bildungswärme D_1 ist mit D_2 durch das Verhältnis $D_2 = D_1 - D_{X_2}$ verbunden. Abspaltungsenergie des angeregten Halogen-

Gleichungen (1), (2), (3) und (4) und alle zu ihrer Berechnung notwendigen Größen.

In Abb. 6 sind die Energien verschiedener Dissoziationstypen und die Lage der langwelligen Absorptionsmaxima und ihrer langwelligen Grenzen¹⁾ einander gegenübergestellt. Die Lage der Absorptionsmaxima der Kobalt- und Nickelchlorüre ist den Arbeiten von MIESCHER entnommen²⁾.

Die Betrachtung der Abb. 6 führt zur Schlußfolgerung, daß die Absorptionsstreifen der Kobalt- und Nickelhalogenide bei keinem von ihnen als Lichtabsorption mit dem Zerfall nach der Gleichung (1) und (2) aufgefaßt werden können. Die Untersuchung der Chlorüre allein würde es nicht gestatten, die Gültigkeit der Gleichung (3) oder (4) zur Erklärung der elementaren Prozesse bei der Absorption festzustellen, die den zu beobachtenden Streifen entspricht, da die Anregungsenergie des Chloratoms gering ist (0.11 eV).

Wie bekannt, entspricht die Lage des Maximums des kontinuierlichen Absorptionsgebietes dem Übergang eines Teiles der Energie des absorbierten Quantums in kinetische Energie der Zerfallprodukte. Darum ist es notwendig, die Lage der Zeiger, die die Größe der Energie D_3 und D_4 in Abb. 6 angeben, mit den langwelligen Grenzen zu vergleichen, aber nicht mit den Maxima der Absorptionsgebiete der Jodüre und Bromüre.

Tun wir das, so sehen wir, daß der Zerfall nach der Gleichung (3) bei der Lichtabsorption ausgeschlossen werden muß. Folglich müssen die in Abb. 6 angeführten Absorptionsbanden mit der Abspaltung des unangeregten Halogenatoms von dem Molekül MX_2 im Zusammenhang stehen.

Dieses Resultat bestätigt eine von einem von uns früher festgestellte Gesetzmäßigkeit über den Zusammenhang zwischen dem Typus des elementaren photochemischen Prozesses bei dem Molekül MX_2 und der Art seiner chemischen Bindung. Die Gesetzmäßigkeit besteht darin, daß bei stark polaren Molekülen MX_2 das langwellige Absorptionsmaximum der Abspaltung des unangeregten Halogenatoms entspricht, und bei schwach polaren das genannte Absorptionsmaximum mit der Abspaltung des angeregten Halogenatoms im Zusammenhang steht.

¹⁾ Die ungefähre Lage der langwelligen Grenzen der Absorptionsspektren von $CoCl_2$ und $NiCl_2$ wurde uns liebenswürdig durch eine briefliche Mitteilung von Prof. Dr. E. MIESCHER bekannt gemacht. ²⁾ E. MIESCHER, loc. cit.

4. Vergleich von Spektren im kristallinen und gasförmigen Zustande. Einwirkung der Art der chemischen Bindung auf die Verschiebung langwelliger kontinuierlicher Absorptionsbanden bei ein- und zweiwertigen Halogensalzen.

Gehen wir zum Vergleich von Nickel- und Kobalthalogenid-

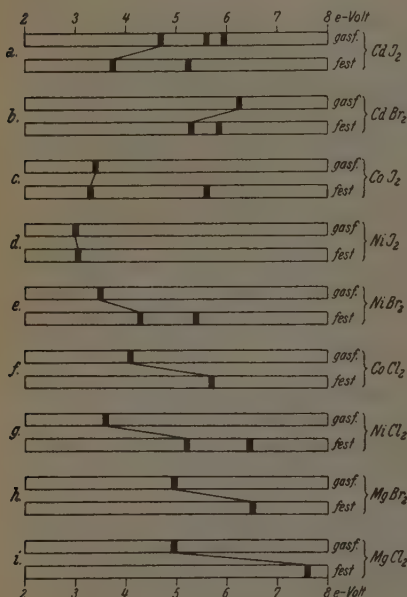


Abb. 7.

gasförmigen Zustande kontinuierliche Spektren mit mehr oder weniger stark ausgeprägten

Absorptionsmaxima.

Für den kristallinen Zustand sind diese Banden bedeutend breiter als die für den gasförmigen. Die Lage der Absorptionsbanden für Kobalt- und Nickelhalogenide im kristallinen und gasförmigen Zustand ist in Abb. 7 dargestellt.

Bei den untersuchten Kobalt- und Nickeljodüren befinden sich die langwelligeren Absorptionsbanden sowohl für den kristallinen als auch den gasförmigen Zustand ungefähr an derselben Stelle des Spektrums (siehe c und d in Abb. 7). Beim Nickel-

spektren im kristallinen¹⁾ und gasförmigen Zustand über. Die gebromür ist der langwellige Streifen des Spektrums im kristallinen Zustand im Vergleich zu dem entsprechenden Streifen des Spektrums im Dampfzustand nach den kurzen Wellenlängen hin auf 0,8 eV verschoben. Für Chlorüre ist diese Verschiebung noch bedeutender

¹⁾ H. FESEFELD, Z. Physik 64 (1930) 741.

und erreicht den Wert von 1.6 eV. und zwar denselben für $CoCl_2$ wie für $NiCl_2$.

So sehen wir, daß bei der Erhöhung der Polarität der Verbindungen die Bandenverschiebung (Kristall \rightarrow Gas) zunimmt.

Diese Überlegungen gelten auch für andere zweiwertige Halogen-salze. So z. B. ist bei schwach polaren Halogenverbindungen des Cadmiums die Bandenverschiebung (Kristall \rightarrow Gas) negativ (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. Verschiebung langwelliger Absorptionsbanden im kristallinen und gasförmigen Zustand für Verbindungen des MX_2 -Types (in e-Volt).

X	M				Polarität
	Cd	Co	Ni	Mg	
J	1.0	0.1	0.1	—	↑
Br	-0.9	—	0.8	1.6	
Cl	—	1.6	1.6	2.6	

Von der schwachen Polarität der Verbindungen CdJ_2 , $CdBr_2$ und $CdCl_2$ zeugen einerseits niedrige Siedepunkte im Vergleich zu den der Halogenverbindungen von Co, Ni, Sr, Ba und andererseits die bei der Untersuchung des RAMAN-Effektes¹⁾ der Halogenverbindungen des Cadmiums erhaltenen Ergebnisse.

Bei stark polaren Verbindungen $MgBr_2$, $MgCl_2$ — erreicht die oben erwähnte Bandenverschiebung ihren höchsten Wert (siehe Tabelle 2). Die fette gebrochene Linie grenzt in der Tabelle 2 die Verbindungen mit positiver Verschiebung der langwelligenden Banden (Kristall \rightarrow Gas) von den Verbindungen mit negativer Verschiebung ab.

Dieselbe Wirkung der Art der chemischen Bindung auf die Verschiebung langwelliger Banden des Spektrums des Stoffes im kristallinen Zustand im Verhältnis zu den entsprechenden kontinuierlichen Absorptionsbanden des Stoffes im gasförmigen Zustand findet auch bei einwertigen Halogeniden statt.

¹⁾ C. S. VENKATESWARAN, Proc. Ind. Acad. Sci. 1 (1935) 850.

Tabelle 3. Verschiebung langwelliger kontinuierlicher Absorptionsbanden für Verbindungen des MX -Types (in e-Volt).

X	M		
	Ag	Tl	Cs
J	-1.1	-0.7	1.8
Br	0.3	0.9	2.2
Cl	—	1.1	2.6

$\xrightarrow{\hspace{1cm}}$
 Polarität

\downarrow
 Polarität

Tabelle 3 ist auf Grund der experimentellen Resultate von SCHMIDT-OTT¹⁾ (Dämpfe von CsX), von HILSCH und POHL²⁾ (Kristalle von CsX), von BUTKOW³⁾ (Dämpfe von TlX), von FESEFELD⁴⁾ (Kristalle von TlX , AgX) und von FRANCK und KUHN⁵⁾ Dämpfe von AgX) zusammengestellt. Wir sehen, daß die Verschiebung langwelliger kontinuierlicher Absorptionsbanden auch bei einwertigen Salzen beim Übergang vom Jodür zum Chlorür und von den Silber-salzen zu den Caesiumsalzen sich vergrößert.

Wie bekannt, nehmen die Salze des einwertigen Thalliums nach der Art der chemischen Bindung eine Mittelstellung zwischen den Halogensalzen des Silbers und des Caesiums ein, da die Verbindungen TlJ , $TlBr$ und $TlCl$ Ionengitter haben und im gasförmigen Zustand³⁾ Moleküle mit einer Atombindung besitzen.

Das Bromür und das Chlorür des Silbers wird ebenfalls durch eine Atombindung nur im gasförmigen Zustand gekennzeichnet: AgJ , das in Tabelle 3 die geringste Bandenverschiebung (Kristall \rightarrow Gas) aufweist, ist auch am wenigsten polar, weil es eine Modifikation von Silberjodid mit Atomgitter gibt (α - AgJ).

Die fette gebrochene Linie trennt in der Tabelle 3 die Verbindungen mit einer negativen Bandenverschiebung von denen mit einer positiven ab.

Für Caesiumverbindungen, bei denen wir es mit der geringsten

¹⁾ H. D. SCHMIDT-OTT, Z. Physik **69** (1931) 724. ²⁾ R. HILSCH und R. W. POHL, Z. Physik **57** (1929) 145; **55** (1930) 812. ³⁾ K. BUTKOW, loc. cit. II.
⁴⁾ H. FESEFELD, loc. cit. ⁵⁾ J. FRANCK und H. KUHN, Z. Physik **43** (1927) 164; **44** (1927) 607.

deformierenden Wirkung des Ions Cs^+ im Vergleich zu Tl^+ und Ag^+ zu tun haben, ist die Frequenzdifferenz der Maxima der langwelligen kontinuierlichen Absorptionsbanden im kristallinen und gasförmigen Zustand (siehe Tabelle 3) ungefähr gleich der Sublimationswärme (S_{CsX}) des entsprechenden Salzes bei absolutem Nullpunkt (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4 (in e-Volt).

	<i>Tl</i>			<i>Cs</i>	
	S_{MX}	$S_{MX}-A$	Verschieb. der Maxim.	S_{MX}	Verschieb. der Maxim.
<i>J</i>	1·7	0·7	—0·7	2·1	1·8
<i>Br</i>	1·6	1·1	0·9	2·2	2·2
<i>Cl</i>	1·4	1·3	1·1	2·2	2·6

Dieser Umstand kann dadurch erklärt werden, daß der bei Lichtabsorption durch Caesiumsalze im kristallinen¹⁾ und gasförmigen²⁾ Zustand verlaufende elementare Prozeß derselbe ist, es handelt sich nämlich dabei um den Übergang des Elektrons von dem Halogenion zu dem Metallion mit der Bildung unangeregter Halogen- und Metallatome.

Bei Thalliumverbindungen im gasförmigen Zustand ruft die Lichtabsorption den Molekülzerfall in Metallatome im unangeregten und in Halogenatome im angeregten³⁾ Zustand hervor. (Es ist überall hier die Rede vom langwelligen Absorptionsstreifen.)

Da es bekannt ist, daß die Thallohalogenide ein Ionengitter haben, kann man offenbar den elementaren Prozeß bei Lichtabsorption durch das Kristall für diese Verbindungen auf die Entstehung der unangeregten Halogen- und Metallatome zurückführen. Und in der Tat unterscheidet sich die Bandenverschiebung (Kristall \rightarrow Gas) bei $TlBr_2$ und $TlCl_2$ von der Sublimationsenergie ungefähr um den Betrag der Anregungsenergie des Halogenatoms. Für TlJ , bei dem die Deformation sehr groß ist, sind diese Erwägungen schon unzulänglich.

¹⁾ R. HILSCH und R. W. POHL, loc. cit. ²⁾ J. FRANK, H. KUHN und G. ROLLEFSON, Z. Physik 48 (1927) 155. ³⁾ K. BUTKOW, loc. cit. II.

5. Zusammenfassung.

Die in dieser Arbeit erhaltenen Resultate können folgendermaßen kurz formuliert werden.

1. Es wurden die Absorptionsspektren des Nickelbromür-, Nickeljodür- und Kobaltjodürdampfes im Bereich von 7000 bis 1900 Å erhalten.

2. Die Untersuchung der erhaltenen Spektren hat gezeigt, daß die Absorptionsspektren der Moleküle von $NiBr_2$ und CoJ_2 infolge der thermischen Dissoziation von den Absorptionsspektren der Dissoziationsprodukte — vom Absorptionsspektrum des freien Broms und Jods — überdeckt werden.

Die Absorption von $NiBr_2$ und CoJ_2 ist in geringen Temperaturintervallen in Form von kontinuierlichen Absorptionsmaxima festgestellt worden.

3. Das Spektrum des Moleküls NiJ_2 wird so stark von dem des freien Jods überdeckt, daß das deutliche Absorptionsmaximum des Moleküls NiJ_2 nur unter Zusatz von metallischem Nickel zur untersuchten Substanz erhalten wird.

4. Es ist festgestellt worden, daß die in den Spektren der untersuchten Verbindungen erhaltenen Maxima mit der Abspaltung des unangeregten Halogenatoms aus dem entsprechenden Molekül in Verbindung stehen.

5. Es ist die von einem von uns erhaltene Gesetzmäßigkeit des Zusammenhanges zwischen dem Typ des photochemischen Zerfalls und der Art der chemischen Bindung bestätigt worden.

6. Es ist ein Vergleich von Absorptionsspektren ein- und zweiwertiger Halogensalze im gasförmigen und kristallinen Zustand durchgeführt.

7. Im Absorptionsspektrum des gesättigten Joddampfes bei der Temperatur von 140° bis 150° C ist ein kontinuierliches Absorptionsmaximum bei 2670 Å erhalten worden, das, allem Anschein nach, dem Bandensystem von PRINGSHEIM und ROSEN nicht zugeschrieben werden kann.

Leningrad, Physikalisches Institut der Universität.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 128: Oxalsäure.

Von

L. Kahovec, K. W. F. Kohlrausch und J. Wagner.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 23. 4. 41.)

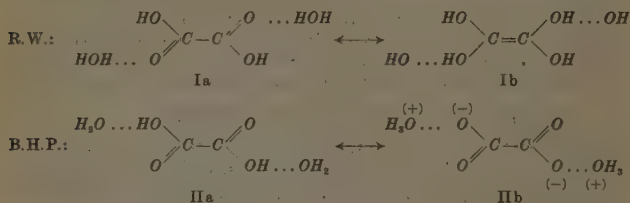
Die RAMAN-Spektren der wasserfrei kristallisierten α - und β -Form der Oxalsäure werden neu aufgenommen. Gegenüber dem schon bekannten und hier in seiner Richtigkeit wieder bestätigten Spektrum des kristallisierten Oxalsäuredihydrats ergeben sich merkliche Unterschiede. Auch untereinander unterscheiden sich α - und β -Form; unter anderem durch den auffallenden Umstand, daß im Spektrum der β -Form vier Frequenzen zwischen 2600 und 3100 cm^{-1} auftreten, in der α -Form dagegen deren zwei bei 3100 und 3260 ; sie sind offenbar $\nu(OH)$ -Schwingungen der $O-H-O$ -Brücken zuzuordnen. Nach Besprechung der einschlägigen Verhältnisse — Röntgen-, RAMAN-, Ultrarotbefund — wird auf die Schwierigkeiten verwiesen, die derzeit einem vollen Verständnis der Schwingungsspektren entgegenstehen.

Anläßlich der Absicht, die RAMAN-Spektren der verwandten Molekülformen von Oxalsäure $CO \cdot OH \cdot CO \cdot OH$, Oxamidsäure $CO \cdot OH \cdot CO \cdot NH_2$ und Oxamid $CO \cdot NH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ miteinander zu vergleichen (siehe die nachfolgende Mitteilung 129), mußten wir erkennen, daß über das Spektrum der wasserfreien kristallisierten Oxalsäure, abgesehen von einer offenbar wenig verlässlichen Angabe HIBBENS, noch nichts bekannt ist. Wir haben zur Ausfüllung dieser Lücke einerseits das Oxalsäuredihydrat neuerlich spektroskopiert und die vorliegenden Angaben als im wesentlichen richtig bestätigt, andererseits die α - und β -Form der wasserfrei kristallisierenden Oxalsäure mehrfach neu aufgenommen. Die erzielten Ergebnisse sind etwas eigenartig, und es scheint uns nötig, zur Anbahnung ihres Verständnisses auf den ganzen, die Oxalsäure betreffenden Fragenkomplex etwas näher einzugehen.

Dazu stellen wir zunächst die aufschlußreichen Ergebnisse der von den Röntgenspektroskopikern durch FOURIER-Analyse erhaltenen Aussagen über die Verteilung der Elektronendichte und die daraus gezogenen Folgerungen auf die Atomentfernungen und Bindungsverhältnisse im Kristall zusammen. Außer den ersten am Hydrat sowie an der α - und β -Form der wasserfreien Oxalsäure durchgeführten

Elementarkörper- und Raumgruppenbestimmungen von HOFFMANN und MARK¹⁾ liegen genauere Strukturuntersuchungen unseres Wissens vor: von ZACHARIASEN²⁾, ROBERTSON und WOODWARD³⁾, BRILL, HERMANN und PETERS⁴⁾ an Oxalsäuredihydrat $H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$, von HENDRICKS⁵⁾ bzw. HENDRICKS und JEFFERSON⁶⁾ an $H_2C_2O_4$ anhydr. α und β , und an einigen Salzen [KHC_2O_4 , $RbHC_2O_4$, $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$, $Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O$ und insbesondere $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$].

Das monoklin prismatisch kristallisierende Dihydrat (Raumgruppe C_{2h}^5 , mit zwei zentrisch symmetrischen Molekülen in der Elementarzelle) soll nach ZACHARIASEN ein Ionengitter [„Oxoniumoxalat“ mit den Ionen $C_2O_4^{2-}$ und $(H_3O)_2^{2+}$] sein, während nach ROBERTSON und WOODWARD Resonanz zwischen den Strukturen Ia und Ib, nach BRILL, HERMANN und PETERS Resonanz zwischen den Strukturen IIa und IIb vorliegt:



Dieser Unterschied geht auf die Verschiedenheit der errechneten Zahlen für die Atomabstände r (in Å) zurück; die Angaben von B. H. P. dürften die verlässlicheren sein:

	$r(C-C)$	$r(C-O_I)$	$r(C=O_{II})$	$r(O_I-H_2O)$	$r(O_I-H_2O)$	$\angle O_I CO_{II}$
R. W.	1.43	1.30	1.24	2.84 u. 2.87	2.52	123 $\frac{1}{2}$
B. H. P.	1.53	1.28	1.17	2.51 u. 2.96	2.90 u. 2.90	

R. W. finden also den für eine H -Brücke charakteristischen $O \dots H_2O$ -Abstand 2.52 Å für $O_{II} \dots OH_2$, B. H. P. dagegen finden ihn für die O -Atome $O_I \dots OH_2$; wobei die Doppelbindung von der Einfachbindung durch den verkürzten Abstand $r(CO)$ unterscheidbar ist.

¹⁾ H. HOFFMANN und H. MARK, Z. physik. Chem. 111 (1924) 321. ²⁾ W. H. ZACHARIASEN, Z. Kristallogr. 89 (1934) 442. ³⁾ J. M. ROBERTSON und I. WOODWARD, J. chem. Soc. London 1936, 1817. ⁴⁾ R. BRILL, C. HERMANN und CL. PETERS, Naturwiss. 27 (1939) 677. ⁵⁾ S. B. HENDRICKS, Z. Kristallogr. 91 (1935) 48. ⁶⁾ S. B. HENDRICKS u. M. E. JEFFERSON, J. chem. Physics 4 (1936) 102.

Ferner errechnen R.W. weit geringere Unterschiede zwischen $r(CC)$, $r(CO_I)$ und $r(CO_{II})$, als dies bei B.H.P. der Fall ist, so daß erstere auf Bindungsausgleich zwischen allen Bindungen schließen (Mesomerie $Ia \leftrightarrow Ib$), während sich bei letzteren entsprechend dem gegenüber dem Normalwert $r(C-O) \sim 1.46$ stark verringerten Abstand $r(C-O) = 1.28$ und entsprechend dem Normalwert für $r(C \cdot C)$ ein Bindungsausgleich nur in den CO -Bindungen abzuspielen scheint. — Gemeinsam gilt aber, daß es sich um zentrisch-symmetrische Moleküle handelt, deren C -Atome mit den 4 O -Atomen praktisch in derselben Ebene liegen; somit hat das Molekül praktisch die Symmetrie C_{2h} .

Für die orthorhombisch kristallisierende wasserfreie α -Form findet HENDRICKS Spaltbarkeit nur parallel zu einer Ebene und folgende Abstände:

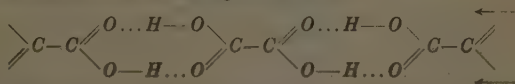
$$r(C \cdot C) = 1.57; \quad r(C-O_I) = 1.29; \quad r(C=O_{II}) = 1.22; \\ r(O_I-H-O_{II}) = 2.55; \quad \angle O_I C O_{II} = 127^\circ.$$

Es ist also nur ein einziger $r(O-H-O)$ -Abstand vorhanden; jedes Säuremolekül ist mit 4 benachbarten Molekülen durch 4 Wasserstoffbrücken verbunden, zu denen es selbst 2 H -Atome beisteilt.

Für die monoklin in Nadeln kristallisierende β -Form (erhältlich durch Sublimation der wasserfreien Oxalsäure) findet HENDRICKS Spaltbarkeit in zwei zueinander senkrechten Ebenen und die folgenden Atomabstände:

$$r(C \cdot C) = 1.59; \quad r(C-O_I) = 1.30; \quad r(C=O_{II}) = 1.20; \\ r(O_I-H-O_{II}) = 2.71; \quad \angle O_I C O_{II} = 134^\circ.$$

Wieder ist nur ein $O-H-O$ -Abstand angegeben, der jedoch zwischen den für Wasserstoffbrücken 2.52 und für „Hydroxyl“-brücken 2.90 (bei diesen verbleibt das H -Atom im ursprünglichen Molekülverband) gültigen Werten liegt. Dabei soll nach HENDRICKS jedes Molekül nur an zwei benachbarte Moleküle gebunden sein,



so daß Spaltbarkeit einerseits parallel zur Papierebene, andererseits senkrecht zu ihr in der Richtung der Pfeile entsteht.

Die bisher besprochenen Fälle unterscheiden sich somit in bezug auf die Kristallform und die H -Brücken, nicht aber in bezug auf die Molekülkonfiguration; letztere ist praktisch eben, hat ein Symmetrie-

zentrum, mehr oder weniger ausgeglichene CO -Einfach- und CO -Doppelbindung in trans-Stellung und normale oder eine etwas vergrößerte $C-C$ -Distanz. — Anders ist dies beim Salz $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$. Hier sind nach HENDRICKS und JEFFERSON die CO -Bindungen völlig ausgeglichen [$r(CO) = 1.25 \pm 0.02$ bzw. 1.23 ± 0.02] und die beiden Hälften des Ions $C_2O_4^{2-}$ um 28° gegeneinander verdreht; die Konfiguration ist nicht mehr eben; für $r(CC)$ wird 1.58 \AA gefunden.

Es sei nun zweitens das Versuchsmaterial über die Schwingungsspektren zusammengestellt. Am Dikaliumoxalat in wässriger Lösung fanden GUPTA¹⁾ und EDSALL²⁾ in recht guter Übereinstimmung das folgende RAMAN-Spektrum.

306 (2), 454 (3), 900 (6, p), 1308 (4), 1458 (4, p), 1487 (7, p),
1590 (2b), 1647 ($1/2$ b, $H_2O?$).

An Oxalsäure in wässriger Lösung beobachteten RAO³⁾, HIBBEN⁴⁾, ANGUS und LECKIE⁵⁾, GUPTA¹⁾, EDSALL²⁾. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt; man erhält verlässliche Mittelwerte (letzte Zeile), zu deren Bildung die eckig geklammerten Zahlen nicht herangezogen wurden. Bemerkt sei, daß RAO noch zwei fragliche Frequenzen 248 (?) und 673 (00?), HIBBEN eine Frequenz 395 (m), ANGUS und LECKIE eine Frequenz 1684 angeben; sie wurden, weil unsicher, nicht in die Tabelle aufgenommen.

Tabelle 1. Oxalsäure, wässrige Lösung.

RAO	480 (2 b)	845 (3 b)	—	[1430 (00 b)]	1656 (1 b)	1744 (3 b)
HIBBEN . .	453 (m)	842 (st)	[1310 (s)]	1460 (b)	1645 (b)	1740 (m)
ANGUS . .	493	—	1375	—	1647	1749
GUPTA . .	450 (2)	847 (4)	1372 ($1/2$ b)	1459 (1)	1631 (2 b)	1740 (4)
EDSALL . .	464 (3 b)	852 (6)	1395 (00 b)	1476 ($1/2$ b)	1652 (2 sb)	1753 (6 b)
Mittel:	468 (3 b)	847 (6)	1381 (0 b)	1465 ($1/2$ b)	1646 (2 sb)	1745 (6 b)

Das kristallisierte Dihydrat wurde von RAO, HIBBEN, ANGUS und LECKIE, ANAND⁶⁾, ANANTHAKRISHNAN⁷⁾, CANALS und PEYROT⁸⁾ sowie von uns spektroskopiert, wobei wir sowohl mit Hgk -Erregung (Apparatur F_2 , Platte Nr. 230, $t = 57$) als mit Hge -Erregung (Appara-

¹⁾ J. GUPTA, Indian J. Physics 10 (1936) 199, 465. ²⁾ J. T. EDSALL, J. chem. Physics 5 (1937) 508. ³⁾ C. S. S. RAO, Z. Physik 94 (1935) 536. ⁴⁾ J. H. HIBBEN, J. chem. Physics 3 (1935) 675. ⁵⁾ W. R. ANGUS und A. R. LECKIE, J. chem. Physics 4 (1936) 83. ⁶⁾ B. ANAND, Proc. Indian Acad. Sci. 4 (1936) 603. ⁷⁾ R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. Sci. 5 (1937) 200. ⁸⁾ E. CANALS und P. PEYROT, C. R. Acad. Sci. Paris 206 (1938) 1179.

tur F_1 , Platte Nr. 502, $t = 54$; Platte Nr. 504, $t = 65$) arbeiteten: das Mercksche Präparat wurde dazu zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt, wobei aber ANANDS Angaben [457 (1), 533 (1), 692 (1), 840 (2), 1522 (1), 1590 (0b), 1658 (1)] als offenbar gestört nicht aufgenommen wurden. Wieder erhält man verlässliche Mittelwerte, wobei nur bei HIBBEN das nicht begründete Fehlen der Frequenzen oberhalb 1471 auffällt.

Tabelle 2. Oxalsäuredihydrat, Kristallpulver.

	I RAO, II HIBBEN, III ANGUS, IV ANANTHAKRISHNAN, V CANALS, VI Graz							
I	473 (2 s)	851 (3 s)	—	[1506 (0 s)]	1640 (00 b)	1758 (1 b)	—	—
II	—	847	1365	1471	—	—	3415	→ 3531
III	495	854	—	1471	1661 (b)	1759	—	—
IV	485 (0 s)	854 (6 s)	1360 (¹ / ₂)	1486 (2 d)	verdeckt	verdeckt	3432 (6)	3467 (4 b)
V	—	857 (m)	1367 (ss)	1489 (m)	1628 (m)	verdeckt	3429 (st, b)	3477 (m, b)
VI	verdeckt	858 (6)	1366 (¹ / ₂)	1486 (2)	1630 (¹ / ₂)	1736 (1)	3421 (7, d)	3463 (5, d)
	484 (0 s)	854 (6 s)	1365 (¹ / ₂)	1481 (2)	1640 (¹ / ₂ b)	1751 (1)	3427 (6 b)	3469 (5, d)

Das kristallisierte Dihydrat ist unseres Wissens die einzige hierher gehörige Substanz, für die Absorptionsmessungen im Gebiete der Grundtöne, also im fernen Ultrarot, durchgeführt wurden. FICHTER¹⁾ findet als Absorptionsstellen: 740 (0?), 855 \pm 8 (3), 1192 \pm 14 (15), 1415 \pm 15 (0), 1546 \pm 6 (0), 1655 bis 1695 (10b), 1887 (0), 2085 (2), 2330 (0?), 2930 bis 3500 (32, Doppelband). Die \pm -Zusätze scheinen Genauigkeitsangaben zu sein.

Für wasserfreie Oxalsäure liegen nur Angaben von HIBBEN vor: er findet: 848 (st), 1370 (diff.), 1651 (m), 1740 (?). — Dieses Ergebnis erschien uns nicht recht glaubhaft, da im hohen Frequenzgebiet gerade jene Linien auftreten, die in HIBBENS Aufnahme am Dihydrat fehlen. Da einerseits HIBBEN gar nichts über die Herstellung der verwendeten Substanz und über seine Aufnahmetechnik angibt und da andererseits wir aus vieler Erfahrung wissen, wie sehr bei der üblichen Durchstrahlungsmethode die Vollständigkeit des RAMAN-Spektrums von äußeren Eigenschaften des Kristallpulvers (Durchsichtigkeit, Feinkörnigkeit) abhängt, so hatten wir den Verdacht, daß es sich bei HIBBENS Aufnahmen um zwei verschieden gut brauchbare Kristallpulversorten ein und derselben Substanz, nämlich des Dihydrates, handelte. Nach unseren nun zu besprechenden, an wasserfreier Oxalsäure gewonnenen Ergebnissen verstärkt sich dieser Verdacht.

¹⁾ R. FICHTER, Helv. phys. Acta 13 (1940) 309.

Tabelle 3. Wasserfreie Oxalsäure; Kristallpulver, α -Form.

	F_1 Nr. 503	F_1 Nr. 508	F_1 Nr. 511	F_2 Nr. 236	F_2 Nr. 239	Mittel
1	—	—	714	—	—	—
2	833	831	$e^?$	835	k	834
3	e	e	f, e	k, i	k	k
4	—	5	e	2	4	4
5	0 d	$\frac{1}{2}$ d	5	—	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
6	e	0	0	—	0	0
7	e	e	00	—	k	k
8	e	2	e	$\frac{1}{2}$ d	i	i
9	f, e	g, f, e	4	—	0	00
10	2 d	e	2 b	—	k	k
	—	—	—	3082	2 b.	3091
	—	—	—	3267	$\frac{2}{3}$ b	3266

Tabelle 4. Wasserfreie Oxalsäure; Kristallpulver, β -Form.

	F_1 Nr. 514	F_2 Nr. 234	F_2 Nr. 240	F_2 Nr. 241	F_2 Nr. 242	Mittel
1	—	487	k	1	—	491
2	846	847	k, i	4	k	847
3	f, e	—	—	—	—	—
4	947	—	k	2 d	k, i	4
5	1306	1303	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$ d	—	1306
6	1477	1477	k	2 d	k	1477
7	1634	—	—	—	—	1634
8	$\frac{1}{2}$	1707	i	0	i	$\frac{1}{2}$ b
9	3 b	2580	$\frac{3}{2}$ b	$\frac{1}{2}$ b	$\frac{1}{2}$ b	$\frac{3}{2}$ b
10	—	2753	$\frac{3}{2}$ d	$\frac{1}{2}$ d	$\frac{1}{2}$ d	$\frac{3}{2}$ d
11	—	2907	$\frac{3}{2}$ sb	$\frac{1}{2}$ b	$\frac{1}{2}$ d	$\frac{3}{2}$ sb
	—	3093	$\frac{3}{2}$ sb	2 sb	k	3105

Die α -Form der wasserfreien Oxalsäure: Die im Vakuum bei 100° entwässerte Oxalsäure wurde nach den Angaben von HOFFMANN und MARK (loc. cit.) in roter rauchender Salpetersäure bis zur Sättigung gelöst und die Lösung langsam abgekühlt. Fp. (u. Zers.) 187° . [Literaturangabe (unbestimmt ob für α oder β !) 189° .] Aufnahmen F_1 Nr. 511, $t = 62\frac{1}{2}$. F_2 Nr. 236, $t = 50$. Wegen starken Untergrundes in F_2 neuerliche Herstellung der Substanz: dann F_1 508, $t = 50$, F_2 Nr. 239, $t = 56$. — Man erhält das α -Spektrum auch, wenn die bei 100° und 12 mm Druck entwässerte Oxalsäure direkt zur Aufnahme gebracht wird: F_1 Nr. 503, $t = 62\frac{1}{2}$. Jedoch ergibt sich dabei ein nicht durchscheinendes Pulver, das für die Durchstrahlungsmethode F_2 ungeeignet ist. Die Ergebnisse sind, um ihre Reproduzierbarkeit darzutun, explizit in Tabelle 3 zusammengestellt; dabei ist daran zu erinnern, daß bei Hge -Erregung (F_1) die XH -Frequenzen in die Grünlücke der Schicht fallen und bei Hgk -Erregung die CO -Frequenzen meist durch das blaue Triplet verdeckt sind und nur in günstigen Fällen von Hgi erregt beobachtet werden können. Bei beiden Apparaturen ist das tiefe Frequenzgebiet (unter 500 cm^{-1}) schlecht zu erfassen.

Die β -Form der wasserfreien Oxalsäure. Die wie oben entwässerte Oxalsäure wurde bei etwa 0.01 mm Druck und 120° Luftbadtemperatur zweimal sublimiert. Fp. (u. Zer.) 182° . Die Schmelzpunkte für α - und β sind also merklich verschieden; da jedoch in α - β -Gemischen keine deutliche Schmelzpunktdepression eintritt, geht die Schmelzpunktdifferenz vielleicht auf äußere Ursachen zurück.

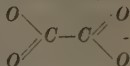
Von den in Tabelle 4 eingetragenen Spektren gehören F_2 Nr. 234, $t = 50$ zum ersten, F_1 Nr. 514, $t = 51$ und F_2 Nr. 240, $t = 41$ zum zweiten der hergestellten Präparate; an letzterem wurde 1 Woche später auf Platte F_2 Nr. 241, $t = 48$, sowie wieder 1 Woche später und nach Zerreiben der nadelförmigen Kristalle auf Platte F_2 Nr. 242, $t = 90$ die Aufnahme wiederholt, da wir eine freiwillige Umlagerung in die α -Form für möglich hielten; das Spektrum blieb aber ungeändert.

Diskussion der Ergebnisse.

In Abb. 1 sind die Messungsergebnisse zeichnerisch zusammengestellt; die in Absorption beobachteten Frequenzen des Dihydrates sind durch senkrechte Pfeile angedeutet, die im Gebiet von 2900 bis 3500 zu einer breiten Doppelbande gehören. Unterhalb der Spektren sind die Schwingungsformen einer ebenen Oxalatgruppe $O_2C \cdot CO_2$

mit ausgeglichenen C-O-Bindungen, also mit der Symmetrie D_{2h} schematisch eingezeichnet. Die darunter geschriebenen Auswahlregeln

beziehen sich aber auf C_{2h} , also etwa auf eine ebene



(Gruppe in trans-Form; der Unterschied besteht nur darin, daß in D_{2h} ω_6 und ω_7 depolarisiert, Γ_1 in Absorption inaktiv ist. Die Frequenzbezeichnung entspricht der in S.R.E. Erg.-Bd. S. 73/74 gewählten.

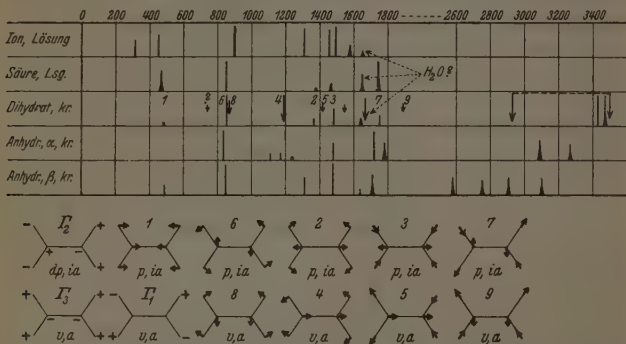
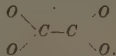


Abb. 1. Die RAMAN-Spektren der Oxalsäure und ihres Ions. Die angegebenen

Auswahlregeln gelten für C_{2h} , d. i.



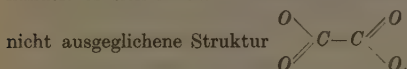
Das erste, was bei Betrachtung der Abb. 1 auffällt, ist das Verhalten der Frequenzen im Bereich ober 2500. Im Dihydrat treten im RAMAN-Spektrum zwei starke und verbreiterte, aber wohl definierte Linien bei 3427 und 3469 auf, während in Absorption ein sich über 500 cm^{-1} erstreckendes Band mit dem Hauptmaximum bei etwa 3450 beobachtet wurde. Nach den von verschiedenen Autoren — vgl. insbesondere ANANTHAKRISHNAN¹⁾, CABANNES²⁾, NAYAR³⁾, CANALS und PEYROT⁴⁾ — an mit Wasser kristallisierenden Salzen gemachten Er-

¹⁾ R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. Sci. **5** (1937) 447. ²⁾ J. CABANNES, C. R. Acad. Sci. Paris **207** (1938) 700. ³⁾ P. G. N. NAYAR, Proc. Indian Acad. Sci. **8** (1938) 419. ⁴⁾ E. CANALS und P. PEYROT, C. R. Acad. Sci. Paris **207** (1938) 224.

fahrungen. liegen die $\nu(OH)$ -Kristallwasserfrequenzen im Intervall von etwa 2900 bis 3600 cm^{-1} . Man wird also zunächst geneigt sein, auch im Oxalsäuredihydrat die beiden erwähnten Linien dem Kristallwasser zuzuschreiben, welche Erklärung notwendig und hinreichend wäre, wenn es sich, so wie ZACHARIASEN meint, um ein reines Ionen-gitter $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \dots 2 (\text{H}_3\text{O})^+$ handeln würde. Später wurde aber, wie weiter oben ausgeführt, das Vorhandensein eines für eine $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ -Brücke charakteristischen $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstandes 2'51 festgestellt. Eine zu einer solchen H -Brücke gehörige OH -Frequenz — man wird sie bei niedrigeren Werten zu suchen haben — ist vielleicht in Absorption, nicht aber im RAMAN-Effekt des Dihydrates beobachtbar. — Für die wasserfreien Formen, bei denen nach dem Röntgenbefund nicht nur zwei, sondern alle vier O -Atome der C_2O_4 -Gruppe Endpunkte von H -Brücken sein sollen, können, da H_2O fehlt, die hohen Frequenzen nur von den OH -Schwingungen solcher Brücken stammen. Gehören somit 3082 und 3267 zu den OH -Brücken mit dem $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstand 2'55 der α -Form, so wären für den $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstand 2'71 der β -Form — vorausgesetzt, daß die Lage des H -Brückenatoms den $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstand in beiden Fällen gleichartig unterteilt — nach der Formel $\omega \sim 1/r^3$ OH -Frequenzen bei etwa 2600 und 2750 zu erwarten. In der Tat wurden (Tabelle 4) bei 2582 und 2756 mittelstarke Linien beobachtet; außerdem aber noch zwei eben so starke Linien 2913 und 3110. Ist es nun schon für die α -Form nicht verständlich, warum zwei verschiedene OH -Frequenzen auftreten, so sind die vier OH -Frequenzen der β -Form erst recht unverständlich. Diese Vervielfachungen auf FERMI-Resonanz zwischen $\nu(OH)$ - und Kettenschwingungen zu schieben [z. B. ist bei der α -Form einerseits $1481 + 1728 = 3209$, andererseits $(3086 + 3266) : 2 = 3176$; in der β -Form ist einerseits $2 \cdot 1477 = 2954$, andererseits $(2910 + 3102) : 2 = 3006$], wird man sich wohl nur schwer entschließen.

Zur Besprechung des Frequenzgebietes der Kettenschwingungen übergehend möchten wir zunächst so, wie in Abb. 1 angedeutet, die meist schwache, aber auch im Ultrarot beobachtbare Bande um 1640 in den drei oberen Spektren der $\delta(OH)$ -Schwingung des Wassers zuordnen. Es bleiben dann 6 bis 7 beobachtete RAMAN-Linien, die den 12 Schwingungsformen der 6atomigen Kette gegenüberstehen. Einerseits wegen des Ausfallens von der Hälfte der möglichen Linien, andererseits wegen des Umstandes, daß im Dihydrat nur ein einziges Mal (bei 854) Koinzidenz mit ultraroten Absorptionsstellen eintritt,

wird man mit einigem Recht und in Übereinstimmung mit der Röntgenanalyse auf das Vorhandensein eines Symmetriezentrums schließen. Zwischen den vier Möglichkeiten: D_{2h} (ausgeglichene CO -Bindungen, eben), C_{2h} (entweder ausgeglichene CO -Bindungen und nicht-eben, oder nicht-ausgeglichene CO -Bindungen in trans-Stellung und eben) und C_i (nicht-ausgeglichene CO -Bindungen in trans-Stellung und nicht-eben), für die alle das Alternativverbot gilt¹⁾ und die gemeinsam 6 RAMAN-aktive Schwingungen aufweisen (davon polarisiert 3 in D_{2h} , 5 in C_{2h} , 6 in C_i), kann ohne Polarisationsmessungen nicht entschieden werden. Nach dem eingangs besprochenen Röntgenbefund handelt es sich in der kristallisierten Säure um die nahezu ebene,



Will man nun einen Schritt weiter machen und so, wie dies für das Oxalation schon von GUPTA²⁾ — wir glauben, mit geringem Erfolg — versucht wurde, die Zuordnung der Frequenzen zu den Schwingungsformen vornehmen, so gerät man in Schwierigkeiten. Zum Teil sind diese insofern grundsätzlicher Natur, als gleichrassige Schwingungen mit benachbarten Frequenzen sich so wenig — weit weniger, als in den schematisierten Formen der Abb. 1 zum Ausdruck kommt — in der Schwingungsform unterscheiden, daß der Zuordnungsvorgang seinen Sinn verlieren kann.

Wir sind uns dieser Einschränkung bewußt, wenn wir durch Einschreiben von Ziffern in das Dihydratspektrum der Abb. 1 einen Zusammenhang zwischen den beobachteten Frequenzen und den Schwingungsformen herzustellen suchen. Danach wären die Frequenzen $\omega_5 = 1415$ (ur), $\omega_3 = 1481$ (Ra), $\omega_7 = 1751$ (Ra), $\omega_3 = 1887$ (ur) die CO -Valenzfrequenzen; es ist aber auch möglich, daß, soweit ω_3 und ω_2 überhaupt unterscheidbar sind, die beiden zugehörigen Frequenzen zu vertauschen sind und die in allen Spektren der Abb. 1 so lagenkonstante Frequenz 1481 ebenso wie die fast lagenkonstante Frequenz um 850 einer $\delta(CO_2)$ -Schwingung zuzuschreiben ist.

Ob man nun ω_2 mit 1481 oder mit 1365 identifiziert, in beiden Fällen erscheint uns diese Frequenz für eine δ -Kettenschwingung unwahrscheinlich hoch zu sein.

¹⁾ In S.R.E. Erg.-Bd., S. 44, Tabelle 6 finden wir ein arges Versehen: Die in dieser Tabelle angegebene Schwingungsklasse „u“ ist natürlich v , a und nicht dp , a .

²⁾ J. GUPTA, Indian J. Physics 10 (1936) 465.

Die nicht als Grundton verwendete schwache Ultrarotfrequenz 1546 könnte man als Kombinationston $354 (?) + 1192$ deuten.

Wie immer dies auch sein mag, jedenfalls stellen sich beim Übergang vom Dihydrat zur wasserfreien α - bzw. β -Form insbesondere im Frequenzgebiet um 1700 cm^{-1} merkliche Veränderungen, Frequenzverschiebungen und Verdopplungen ein. Ein Verständnis für diesen Befund bzw. seine Ausnutzung zu einer Aussage über Strukturänderungen wird aber wohl erst nach Kenntnis des Ultrarotspektrums und vielleicht auch der Polarisationsverhältnisse möglich sein.

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten, der eine von uns (L.K.) überdies für ein Forschungsstipendium zu danken.

223. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 129: Stickstoffkörper XIX: Dicarbonsäure-Amide und Verwandtes.

Von

L. Kahovec und J. Wagner.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 23. 4. 41.)

Es werden die RAMAN-Spektren mitgeteilt von kristallisiertem Oxamid, Malonamid, Succinamid, Oxamidsäure und deren Methyl- und Äthylester, Bernsteinsäureanhydrid, Succinimid, Allantoin, Oxalylharnstoff. In der Diskussion werden die $\delta(NH)_2$ - und $\nu(NH_2)$ -Frequenzen sowie das Kettenspektrum der Oxamidsäure und des Oxamids in bezug auf die Ähnlichkeit mit den Spektren von Oxalsäure und Stickstofftetraoxyd kurz besprochen.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen von Körpern mit der Gruppe $CO \cdot NH_2$ (Carbaminsäureester¹), Säureamide²), alkylierte Säureamide³)) haben wir die Amide einiger Dicarbonsäuren sowie einige andere verwandte Substanzen spektroskopiert und berichten hier über die Ergebnisse, die zahlenmäßig im Anhang zusammengestellt sind. Einen bildlichen Überblick gibt Abb. 1. Einzelheiten der Spektren werden im folgenden punktweise besprochen.

1. Der Übergang von der Schmelze zum Kristallpulver kann für die zwei Substanzen Bernsteinsäureanhydrid und Succinimid, die seinerzeit⁴) im geschmolzenen, hier im festen Zustand spektroskopiert wurden, geprüft werden. Es ergab sich im Frequenzgebiet unter 1800 cm^{-1}

für Bernsteinsäureanhydrid:

I krist.:	verdeckt,	636 (4),	—	, 854 (4),	1005 (2),	1227 (1),
II geschm.:	407 (2b),	551 (2b),	616 (4),	708 ($1\frac{1}{2}$),	813 (5),	1003 ($1\frac{1}{2}$ b),
	1231 (1),					
I krist.:	1400 (1),	1431 (3b),	—	, 1685 (2),	1753 (4b).	
II geschm.:	1413 (1b),	1678 ($1\frac{1}{2}$ b),	1782 (1),	1854 (3b).		

¹) J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 333. ²) A. W. REITZ und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 339. ³) K. W. F. KOHLRAUSCH und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 355. ⁴) K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ und R. SEKA, Ber. dtsch. chem. Ges. 66 (1933) 1.

für Succinimid:

- I krist.: verdeckt, 635 (3), 851 (3), 995 (0), 1225 (0), — , 1398 (1).
 II geschm.: 588 (1), 626 (4), 848 (2), 994 (1), 1221 ($1\frac{1}{2}$), 1310 ($1\frac{1}{2}$), 1398 (5).
 I krist.: 1431 (2), 1689 (1), 1751 (4b).
 II geschm.: 1440 (4), — , 1764 (4b).

In beiden Fällen, insbesondere aber im ersten, sind nicht un- beträchtliche Unterschiede zwischen den Spektren I und II zu ver-

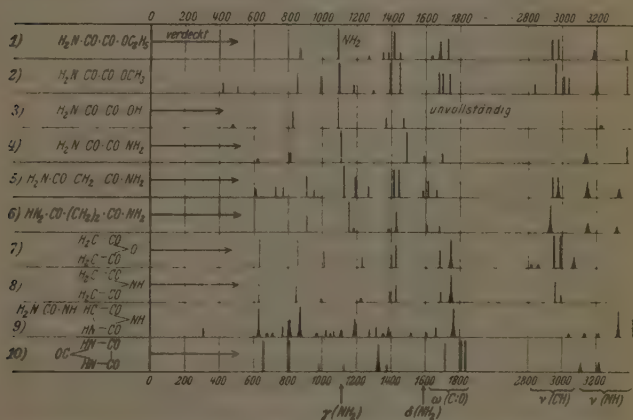


Abb. 1. Kristallpulverspektren von 1. Äthylester, 2. Methylester der 3. Oxamid- säure, 4. Oxamid, 5. Malonamid, 6. Succinamid, 7. Bernsteinsäureanhydrid, 8. Succinimid, 9. Allantoin, 10. Oxalylharnstoff.

merken. Erstens sind, wie auch in vielen anderen Fällen, die Fre- quenzen des Kristallpulvers I im allgemeinen höher, zweitens aber treten im Gebiet der $\nu(\text{O})$ -Frequenzen auch qualitative Unterschiede auf, für die noch keine Erklärung gegeben werden kann. Jedenfalls wirkt sich die spektrale Änderung so aus, daß im kristallinen Zustand die beiden so ähnlich gebauten Körper Nr. 7 und Nr. 8 der Abb. 1 fast identische, im Hinblick auf die niedrige Symmetrie (C_{2v}) aller- dings linienarme Spektren aufweisen.

2. Die NH -Deformationsfrequenzen. Die Spektren Nr. 1 bis 6 besitzen im Frequenzgebiet 1090 bis 1150 eine kräftige Linie.

die wir, gestützt auf die Erfahrung an einer Reihe anderer Körper mit NH_2 -Gruppe, der $\gamma_1(NH_2)$ -Schwingung zuordnen; bei dieser führen die beiden NH -Bindungen eine zur NH_2 -Ebene senkrechte Gleichtaktbewegung aus. Zu Vergleichszwecken seien einige andere Beispiele angeführt:

Thioacetamid ¹⁾	$H_2N \cdot CS \cdot CH_3$	krist.	1035 (4)
Thioharnstoff ¹⁾	$H_2N \cdot CS \cdot NH_2$	krist.	1094 (6b)
Formamid ²⁾	$H \cdot CO \cdot NH_2$	flüss.	1096 (4b)
Hydrazin ³⁾	$H_2N \cdot NH_2$	flüss.	1100 (6)
Methylamin ⁴⁾	$H_3C \cdot NH_2$	flüss.	1110 (0)
Hydroxylamin ⁵⁾	$HO \cdot NH_2$	flüss.	1120 (6b)
Carbaminsäureester ⁶⁾	$H_2N \cdot CO \cdot OR$	krist.	1127 (2b)
Säureamide ⁷⁾	$H_2N \cdot CO \cdot R$	krist.	1149 (3)

Sowohl Höhe als Intensität scheinen bei dieser Frequenz stark vom Substituenten der Aminogruppe, also davon abzuhängen, gegen welchen Partner die NH -Bindungen schwingen.

Eine zweite, meist nur schwache NH -Deformationsfrequenz dürfte im Gebiet um 1600 cm^{-1} (1580 bis 1620) zu suchen sein. Die Anzeichen dafür, daß dies der Fall ist, haben sich in der letzten Zeit — man vergleiche etwa die Untersuchungen von EDSALL und Mitarbeitern — so gehäuft, daß wir unsere bisherigen Zweifel wohl aufgeben müssen. Sogar im Absorptionsspektrum des gasförmigen Methylamins wurde eine Linie bei 1625 aufgefunden. In den hier mitgeteilten Spektren ist sie vermutlich in Nr. 1 mit der Frequenz 1637 (0), in Nr. 4 mit 1593 ($1/2$ b), in Nr. 5 mit 1585 ($1/2$), in Nr. 6 mit 1605 ($1/2$ d) und in Nr. 9 mit 1604 (0) zu identifizieren.

3. Die NH -Valenzfrequenzen zeigen ein Verhalten, das in seinen Einzelheiten nicht leicht zu verstehen ist. Wir stellen im folgenden einige Angaben über sie zusammen:

- ¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 229. ²⁾ L. KAHOVEC und H. WASZMUTH, Z. physik. Chem. (B) 48 (1940) 70. ³⁾ L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 96. J. GOURBEAU, Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 237. J. T. EDSALL und H. SCHEINBERG, J. physic. Chem. 8 (1940) 520. ⁴⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. 68 (1936) 349. ⁵⁾ L. MÉDARD, C. R. Acad. Sci. Paris 199 (1934) 421. H. J. BERNSTEIN und W. H. MARTIN, Trans. Roy. Soc. Canada 31, III (1937) 95. ⁶⁾ J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 333. ⁷⁾ A. W. REITZ und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 339.

Methylamin	$H_3C \cdot NH_2$	{ gasf. ¹⁾ flüss.	— —	3360 (10) 3315 (4 b)	3470 (2) 3372 (2)
Carbaminsäure- ester	$H_2N \cdot CO \cdot OR$	krist.	3200 (0 b)	—	3405 (1)
Oxamidsaures Methyl	$H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot OC'H_3$	krist.	3201 (3 b)	—	3379 (4)
Oxamidsaures Äthyl	$H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot OC_2H_5$	krist.	3185 (1 b)	—	3371 (1)
Säureamide	$H_2N \cdot CO \cdot R$	krist.	3161 (2 sb)	3333 (1 sb)	—
Oxamid	$H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$	krist.	3141 (1 b)	—	3384 (2)
Malonamid	$H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$	krist.	3148 (2 b)	3328 (2)	—
Succinamid	$H_2N \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot CO \cdot NH_2$	krist.	2146 (1 b)	3319 (1 a)	—
Thioacetamid	$H_2N \cdot CS \cdot CH_3$	krist.	3085 (4 b)	3278 (3 b)	—

Die Frequenzerniedrigung, die im Methylamin beim Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustand eintritt, hängt zweifellos mit der zunehmenden Assoziation zusammen. In diesen beiden Fällen hat man es aber wohl mit einer regulären Aminogruppe mit zwei gleichartigen NH -Bindungen zu tun. Dies scheint nun bei den übrigen Molekülen der obigen Zusammenstellung nicht mehr der Fall zu sein: die Frequenz- und stellenweise auch die Intensitätsverhältnisse der beiden NH -Valenzfrequenzen sind so stark geändert, daß sie kaum durch das Schwingen einer regulären, endständigen NH_2 -Gruppe zu verstehen sind. Man hat vielmehr den Eindruck, als ob eine der beiden NH -Bindungen unverändert geblieben und für die einigermaßen normale Frequenz 3380 bzw. 3330 verantwortlich sei, während die zweite NH -Bindung — wahrscheinlich durch Beteiligung an einer zur Carbonylgruppe eines Nachbarmoleküles führenden Wasserstoffbrücke — eine konstitutive Veränderung erfahren habe.

Daran scheint sich auch beim Übergang zur Schmelze nicht viel zu ändern: Die Carbaminsäureester geben geschmolzen eine etwas erniedrigte Frequenz 3348 (2b); die zweite zu erwartende tiefere Frequenz ist offenbar sehr schwach und wurde auch am Kristallpulver nur zweimal beobachtet. Für Formamid wurden (KAHOVEC und WASSMUTH) im festen Zustand zwei Linien mit den Frequenzen 3134 (2b) und 3282 (0sb) gefunden, die beim flüssigen Zustand zu einem breiten Band (3122 → 3463) mit schlecht ausgeprägten Maxima bei etwa 3180 und 3350 zusammenfließen. In beiden Fällen wird aber im flüssigen Zustand der gleiche Frequenzbereich besetzt wie im festen.

¹⁾ J. S. KIRBY-SMITH und G. G. BONNER, J. chem. Physics 7 (1939) 880.

4. Oxamidsäure (Nr. 3) und Oxamid (Nr. 4 in Abb. 1) gehören zu den einfachsten der hier untersuchten Ketten. Die Spektren der Kette zeigen, wie ja auch nach der Strukturformel zu erwarten ist, starke Ähnlichkeit mit den Spektren von kristallisiertem Stickstofftetraoxyd (SUTHERLAND¹⁾) und kristallisierter Oxalsäure (vgl. die vorangehende Mitteilung). Man muß sich nur in Abb. 2 die zu NH_2 -Deformationsschwingungen gehörigen Linien 1100 und 1590 wegdenken, um die Ähnlichkeit hervortreten zu lassen. Die in den ersten

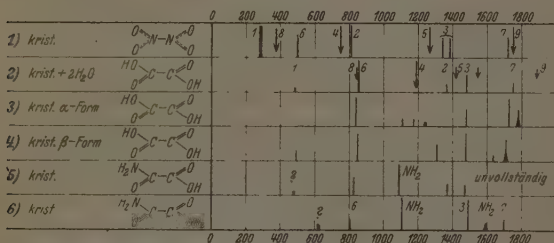


Abb. 2. RAMAN-Spektren von 1. Stickstofftetraoxyd; 2., 3., 4. Oxalsäure, 5. Oxamidsäure, 6. Oxamid. Alle kristallisiert.

zwei Zeilen von Abb. 2 eingetragene Bezifferung bezieht sich auf die von SUTHERLAND und von uns getroffene Zuordnung zu den Schwingungsformen (vgl. Abb. 1 in der vorangehenden Mitteilung). Die Verdopplung der Linie ω_3 in Stickstofftetraoxyd wird von SUTHERLAND auf FERMI-Resonanz mit der Oktav einer nicht beobachteten ultrarot aktiven Frequenz I'_3 - 680 zurückgeführt. Dem Vergleich mit Oxalsäure zufolge wären somit die Frequenzen 1699 (1), 1440 (5), 809 (1) als die Valenz- und Deformationsschwingungen einer vermut-

lich einigermaßen ausgeglichenen $C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ -Gruppe anzusehen.

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten, der eine von uns (L.K.) überdies für ein Forschungstipendium zu danken.

¹⁾ G. B. B. M. SUTHERLAND, Proc. Roy. Soc. London **141** (1933) 342, 535.

Anhang.

Wie üblich bedeutet im folgenden F_1 die Festkörperapparatur, die mit Hg-
Erregung und Aufstrahlung arbeitet¹⁾, F_2 die Apparatur mit Durchstrahlung,
gekreuzten Filtern und Hgk-Erregung.

1. Oxamid. $H_2N \cdot OC \cdot CO \cdot NH_2$ (krist.). Käufliches Präparat, einmal aus
 H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 415° (Lit. 417°). Pl. F_1 442, $t = 49$;
 F_2 172, $t = 72$. Sp m., Ugd m.-st.; $n = 16$.

$\Delta\nu = 624$ (0?) (k); 809 (1) (k, e); 1106 (5) (k, f, e); 1490 (5) (k, f, e); 1593 ($1\frac{1}{2}$ b)
(k, e); 1699 (1) (e); 3141 (1b) (k, e); 3384 (2) (k, e).

2. Malonamid $H_2N \cdot OC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (krist.). Dargestellt aus malon-
saurem Diäthyl und wässriger NH_3 -Lösung. Zweimal aus Wasser mit Aktivkohle
umkristallisiert. Fp. 170° (Lit. 170°); Pl. F_1 441, $t = 38$; F_2 168, $t = 49$; F_2 171,
 $t = 53\frac{1}{2}$; Sp st., Ugd m.; $n = 35$.

$\Delta\nu = 603$ ($1\frac{1}{2}$) (k?); 726 (1) (k, e); 774 (1) (k, e); 911 (3) (k, f, e); 948 ($1\frac{1}{2}$) (k, e);
1126 (5) (k, i, f, e); 1189 (3) (k, f, e); 1265 (1) (k, e); 1418 (4) (k, e); 1445 (4) (k, e);
1585 ($1\frac{1}{2}$) (k, e); 1619 (2) (k, e); 1664 ($1\frac{1}{2}$) (e); 2940 (3) (k, e); 2977 (2b) (k, e); 3148
(2b) (k, e); 3328 (1b) (k).

3. Succinamid $H_2N \cdot OC \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (Heyl. reinst). Einmal aus
 H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 254° (Zers.) (Lit. Zersetzung bei 200°
bzw. bei 242°). Pl. F_1 489, $t = 48$; Pl. F_2 218, $t = 6$; Sp m., Ugd m.; $n = 18$.

$\Delta\nu = 904$ (2) (k, e); 1159 (7) (k, f, e); 1284 (0) (e); 1386 (00?) (e); 1428 (3b)
(k, e); 1605 ($1\frac{1}{2}$ d) (k, e); 1680 ($1\frac{1}{2}$) (k, e); 2931 (4d) (k, e); 3146 (1b) (k, e);
3319 ($1\frac{1}{3}$ b) (k, e).

4. Oxamidsäure $H_2N \cdot OC \cdot CO \cdot OH$ (krist.). Darstellung: Zu einer siedenden
Lösung von Oxamäthan in H_2O wurde allmählich NH_3 aqu. bis zur bleibenden
alkalischen Reaktion zugesetzt. Danach abgekühlt, von Oxamid abgefiltert, das
Filtrat eingengt und die Oxamidsäure durch konzentrierte Salzsäure und Kühlung
zum Auskristallisieren gebracht. Noch einmal aus H_2O mit Aktivkohle umkristalli-
siert. Fp. 210° und Zersetzung (Lit. 210° und Zersetzung). Pl. F_1 447, $t = 58$; F_2 224,
 $t = 34$; Sp m.; Ugd st., $n = 11$.

$\Delta\nu = 480$ (0?) (k); 824 (2) (k, e); 1089 (5) (k, i, e); 1371 (1) (k, e); 1472 (1) (k, e);
3227 (0) (e).

5. Oxamidsaures Methyl $H_2N \cdot OC \cdot CO \cdot OCH_3$ (krist.). Darstellung aus
oxalsaurem Dimethyl in $H_3C \cdot OH$ und der berechneten Menge NH_3 in $H_3C \cdot OH$.
Die Flüssigkeit wurde mit Aktivkohle erhitzt und filtriert, wobei geringe Mengen
Oxamid entfernt wurden. Der aus dem abgekühlten Filtrat auskristallisierte Ester
wurde nochmals aus $H_3C \cdot OH$ mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 125° (Lit.?).
Pl. F_1 497, $t = 52$; Pl. F_2 223, $t = 8$; F_2 224, $t = 23$. Sp st., Ugd m.; $n = 34$.

$\Delta\nu = 441$ ($1\frac{1}{2}$) (k); 505 ($1\frac{1}{2}$) (k); 854 (3) (k, f, e); 987 (2) (k, e); 1102 (10) (k, f, e);
1279 ($1\frac{1}{2}$) (k, e); 1295 (0?) (k, e); 1397 (11) (k, i, f, e); 1448 (8) (k, e); 1679 (3) (e);
1700 (3) (i, e); 1740 (3) (i, e); 2838 (1) (k); 2959 (8) (k, e); 3008 (2) (k); 3039 (2) (k);
3201 (3b) (k, e); 3379 (4) (k, e).

¹⁾ A. W. KIRTZ, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 181.

6. Oxamäthan $H_2N \cdot OC \cdot CO \cdot OC_2H_5$ (krist.) (Heyl). Einmal aus Isopropylalkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 116° bis 117° (Lit. 114° bis 115°). Pl. F_1 691, $t=48$; Pl. F_2 219, $t=9$; Sp m., Ugd m.; $n=24$.

$\Delta\nu = 869$ (1) (k, e); 1095 (6) (k, e); 1273 (0) (k, e); 1356 ($1/2$?) (e); 1383 ($1/2$) (k, e); 1414 (4) (k, e); 1450 ($1/2$) (k, e); 1637 (0) (e); 1684 (2b) (e); 1730 (3) (e); 2936 (3d) (k, e); 2976 (3d) (k, e); 3185 (1b) (k, e); 3371 (1) (k, e).

7. Bernsteinsäureanhydrid $\begin{matrix} H_2C-CO \\ > O \\ H_2C-CO \end{matrix}$ (krist.). Zweimalige Sublimation

im Hochvakuum (0.1 mm, 130° bis 140° Luftbadtemperatur). Fp. 124° (Lit. 120°). Wegen auftretenden Untergründen wurde nochmals aus $CHCl_3$ mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 125° . Pl. F_1 439, $t=48$; Pl. F_2 173, $t=48$, F_2 174, $t=48$; Sp m., Ugd s.-m.; $n=27$.

$\Delta\nu = 636$ (4) (k, e); 854 (4) (k, i, f, e); 939 (0?) (e); 1005 (2) (k, e); 1227 (1) (k, e); 1400 (1) (k, e); 1431 (3) (k, e); 1685 (2) (e); 1753 (4b) (i, e); 2818 (00) (k); 2859 (00) (k); 2953 (10) (k, i, e); 2992 (5) (k, i, e); 3068 ($1/2$ b) (k).

8. Succinimid $\begin{matrix} H_2C-CO \\ > NH \\ H_2C-CO \end{matrix}$ (krist.) (Heyl). Zweimal im Vakuum destilliert

(1 mm Druck, 170° bis 180° Luftbadtemperatur). Fp. 126° (nach vorherigem Sintern). (Lit. 126°). Pl. F_1 490, $t=54$; Sp m., Ugd m.; $n=10$.

$\Delta\nu = 635$ (3); 851 (3); 995 (0); 1225 (0); 1398 (1); 1431 (2); 1689 (1); 1751 (4b); 2959 (3); 2993 ($1/2$).

9. Allantoin $\begin{matrix} H_2N \cdot OC \cdot HN \cdot HC-CO \\ | \\ HN-CO \end{matrix} > NH$ (Fraenkel-Landau). Aus Wasser

mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 230° und Zersetzung (Lit. 231° und Zersetzung). Pl. F_1 373, $t=56$; Pl. F_2 66, $t=20$, F_2 67, $t=30$. Sp m., Ugd m.; $n=44$.

$\Delta\nu = 302$ ($1/2$) (k); 633 (4b) (k, g, f, e); 676 (00) (e); 718 (00) (e); 768 (1) (k, e); 808 (2b) (k, e); 873 (5b) (k, e); 973 (0) (e); 1022 ($1/2$) (k, e); 1047 (00) (e); 1069 ($1/2$) (k, e); 1117 ($1/2$ b) (k, e); 1190 (2b) (k, e); 1274 ($1/2$) (k, e); 1320 (1) (k, e); 1363 (0) (e); 1390 (1b) (k, e); 1520 (00) (k, e); 1604 (0) (k, e); 1660 (1) (e); 1766 (4b) (i, f, e); 3.37 (0) (k); 3128 (0) (k); 3214 (0) (k); 3333 (4b) (k, i); 3428 (2) (k).

10. Oxalylharnstoff (Parabansäure) $\begin{matrix} HN-CO \\ > \\ HN-CO \end{matrix}$ (Heyl). Zweimal aus

H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert (durch Glasfrittenfilter G 2 filtriert). Fp. 241° und Zersetzung (Lit. 242° bis 244° und Zersetzung). Pl. F_1 449, $t=48$; Pl. F_2 225, $t=13$; F_2 226, $t=33$; Sp st., Ugd s.; $n=27$.

$\Delta\nu = 662$ (9) (k, i, g, e, f); 805 (5) (k, e); 983 ($1/2$) (k, e); 1128 ($1/2$) (k, e); 1338 (4b) (k, i, e); 1383 ($1/2$) (k, e); 1718 (4) (i, e); 1816 (9) (k, i, f, e); 1840 (7) (k, i, f, e); 3115 (1b) (k); 3220 (1b) (k).

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 130: Stickstoffkörper XX: Tetranitromethan.

Von

K. W. F. Kohlrausch und H. Wittek.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 23. 4. 41.)

Um zwischen den einander widersprechenden Angaben MILONES und MÉDARDS über das RAMAN-Spektrum des Tetranitromethans zu entscheiden, wurde die Aufnahme mit großer Dispersion wiederholt und MÉDARDS Messungen als richtig bestätigt. Um einen Schluß auf die Struktur zu ermöglichen, wurden die Polarisationsverhältnisse im RAMAN-Spektrum bestimmt; die Ergebnisse lassen sich am besten vereinbaren mit einer zur Symmetriegruppe S_{4n} gehörigen Struktur $C(NO_2)_4$. Das gleiche RAMAN-Spektrum und somit die gleiche Struktur hat die Substanz auch in CCl_4 -Lösung bzw. in Kristallform, das ist also in jenen beiden Zuständen, an denen die Dipolmomentmessung bzw. Röntgenuntersuchung vorgenommen wurde.

Für Tetranitromethan werden zur Erklärung seines chemischen Verhaltens verschiedene Strukturformeln vorgeschlagen, insbesondere

I: $C(NO_2)_4$ und II: $ON \cdot O \cdot C(NO_2)_3$.

Struktur I ist durch Messung des Dipolmomentes gestützt, für welches WEISSBERGER und SÄNGEWALD¹⁾ in CCl_4 -Lösung den Wert $\mu \sim 0.19 \cdot 10^{-18}$ fanden; das Molekül ist also innerhalb der Fehlergrenzen frei von Dipolmoment. Eine weitere, allerdings nicht sehr überzeugende Stütze für Struktur I kann man in Beobachtungen STOSICKS erblicken, der den Ergebnissen seiner Elektronenbeugungsmessungen am besten gerecht zu werden glaubt, wenn er folgendes sehr spezialisiertes Modell zugrunde legt: Struktur I mit $r(CN) = 1.47$, $r(NO) = 1.22$ Å, $\angle ONO$ der Nitrogruppe 127° . Der Teil CN_4 hat Tetraedersymmetrie; die NO_2 -Gruppen sind gegenüber der in Abb. 1 gezeichneten Stellung (Symmetriegruppe S_{4n}) gleichsinnig um 30° verdreht und führen um diese Ruhelage Drehschwingungen mit einer Amplitude von 20° aus. Die Symmetrie geht dabei von S_{4n} auf S_4 herunter. Der kleinste Ruhelagenabstand zweier zu verschiedenen NO_2 -Gruppen gehöriger O-Atome beträgt 2.57, zweier zur gleichen NO_2 -Gruppe gehöriger O-Atome 2.18 Å.

¹⁾ A. WEISSBERGER und R. SÄNGEWALD, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 701.

²⁾ A. J. STOSICK, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1127.

Für Struktur II sprechen Pulver-Röntgendiagramme von MARK und NOETHLIN¹⁾; sie schließen aus den Aufnahmen, daß die Richtungen der CN-Bindungen zwar der regulären Tetraederstruktur entsprechen, daß jedoch nur drei der NO_2 -Gruppen einander gleichwertig seien, die vierte aber axiale Symmetrie habe und als Oxynitroso-gruppe aufgefaßt werden müsse. Das Molekül gehört dann zur Symmetriegruppe C_{3v} . — Allerdings ist sofort einzuwenden, daß dann die $C-O-N=O$ -Gruppe gestreckt sein müßte, was anderen Erfahrungen widerspricht.

Die Aussagen des RAMAN-Spektrums — Ultrarotmessungen scheinen keine vorzuliegen — heranzuziehen wurde zuerst von MILONE²⁾ versucht. Aus seinem, wie sich nun herausstellt, unzureichenden RAMAN-Spektrum glaubte er — ohne Kenntnis des Polarisationszustandes — eine gar nicht zu erwartende und auch gar nicht vorhandene Ähnlichkeit mit dem Typus eines CCl_4 -Spektrums erkennen, und daraus auf die Struktur $C(NO_2)_4$ schließen zu können. Wenn dieser Schluß nun auch das richtige trifft, so ist er doch in das Spektrum hineingelesen und eine auch nur einigermaßen beweiskräftige Begründung ist in MILONES Arbeit nicht zu finden. Trotzdem ist sie eine der ganz wenigen unter vielen hundert anderen, weit wertvolleren RAMAN-Untersuchungen, die in dem bekannten Buch HÜCKELS³⁾ der Erwähnung wert befunden wurde.

Etwas später hat MÉDARD⁴⁾ die Messungen wiederholt, Frequenzwerte erhalten, die sich von denen MILONES nicht unerheblich unterscheiden und dessen Schlußweise als unzulässig bemängelt.

Im Hinblick auf die bestehenden Unstimmigkeiten in den Angaben über das RAMAN-Spektrum wurden Neumessungen mit großer Dispersion sowie die noch fehlende Bestimmung der Polarisationsverhältnisse durchgeführt. Wir berichten hier über die Ergebnisse und legen sie einer Diskussion der in Frage kommenden Strukturen zugrunde.

Die Versuchsergebnisse und ihre Diskussion.

Mit der im hiesigen Institut zur Verfügung stehenden REITZschen Polarisationsapparatur wurden drei Aufnahmen gemacht⁵⁾, deren

¹⁾ H. MARK und W. NOETHLIN, Z. Kristallogr. **65** (1927) 435. ²⁾ M. MILONE, Gazz. chim. Ital. **63** (1933) 453. ³⁾ W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 2. Aufl. 2. Band, S. 74. ⁴⁾ L. MÉDARD, J. Chim. physique

32 (1935) 136 ⁵⁾ Diese Aufnahmen wurden schon vor einigen Monaten von Herrn K. BRADACZ durchgeführt und später von uns nochmals ausgewertet.

Resultate in Tabelle 1 wiedergegeben sind. Bei der Mittelbildung erhielten die Zahlen der Aufnahme Nr. 552 doppeltes Gewicht. Für die Linie $\Delta\nu = 60$, die in das an die klassisch gestreute Erregerlinie *Hge* unmittelbar anschließende Kontinuum fällt, subjektiv aber sowohl im π - als σ -Spektrum deutlich zu erkennen ist, ist die Angabe „*dp?*“ nur subjektive Schätzung; das gleiche trifft für die Linien 668 sowie 860 und 1344 zu: bei 668 wegen zu geringer Gesamtintensität, bei 860 und 1344 deswegen, weil die Intensität im σ -Spektrum zu gering war; es dürfte in den letzten beiden Fällen ϱ zwischen 0.02 und 0.08 liegen. Zwecks Mittelung der Intensitäten wurden die *J*-Werte an der Stelle $\Delta\nu = 1273$ angeglichen.

Tabelle 1. Tetranitromethan, Polarisationsmessungen.

$\Delta\nu$	Schätzung		Mittel		Einzelwerte					
					Pl. 551, $t = 48$		Pl. 552, $t = 72$		Pl. 554, $t = 72$	
	$i(\pi)$	$i(\sigma)$	<i>I</i>	ϱ	<i>I</i>	ϱ	<i>I</i>	ϱ	<i>I</i>	ϱ
64	4	3	—	<i>dp?</i>	—	—	—	—	—	—
193	1	$\frac{1}{2}$	(37)	(1.06)	(25)	(1.24)	(44)	(0.98)	(34)	(1.03)
228	$\frac{2}{4}$	$\frac{2}{2}$	((30))	((0.87))	—	—	((30))	((0.87))	—	—
356	10	6	146	0.39	144	0.42	148	0.37	145	0.40
412	5	$\frac{4}{2}$	46	0.88	47	1.02	46	0.84	47	0.81
608	1	$\frac{1}{4}$	14	1.05	((14))	((1.44))	14	0.99	13	0.79
668	00	00	—	<i>dp?</i>	—	—	—	—	—	—
808?	1	$\frac{1}{2}$	11	0.98	—	—	12	1.08	(10)	(0.77)
860	8	—	43	<i>pp</i>	39	<i>pp</i>	43	<i>pp</i>	46	0.16
997	5 _v	3 _v	22	0.86	22	1.03	22	0.81	21	0.81
1273	8 _v	7 _{1,2}	45*	0.82	45*	0.86	45*	0.82	45*	0.79
1344	8	—	37	<i>pp</i>	31	<i>pp</i>	24	<i>pp</i>	33	<i>pp</i>
1614	6	5 $\frac{1}{2}$	25	0.81	24	0.98	26	0.75	25	0.78
1648	5	5	22	0.87	21	0.97	23	0.85	22	0.81

In Tabelle 2 sind die derzeit vorliegenden RAMAN-Spektren zusammengestellt. Das hier verwendete $C(NO_2)_4$ wurde mehrmals im Vakuum destilliert, hatte dann eine schwach grünlichgelbe Farbe und den $Kp_{12} = 34^\circ$ bis 35° bzw. $Kp_{760} 120^\circ$ unter teilweiser Zersetzung (Lit. $Kp. 126^\circ$). In der 2. Spalte sind die Angaben MILONES, in der 3. jene MÉDARDS, in der 4. und 5. Spalte die an den Polarisationsaufnahmen (Intensitäten nach Tabelle 1) bzw. an Aufnahmen mit großer Dispersion (Zeiß-Apparatur) gemessenen Frequenzen eingetragen.

Tabelle 2. Tetranitromethan, RAMAN-Spektrum.

Nr.	MILONE	MÉDARD	Graz				ϱ
1	—	—	64	54 (5 v)	(e)		$\dot{d}p?$
2	185 (2)	193 (m)	193 (3'7)	194 (8 b)	($\pm e$)		$\dot{d}p$
3		227 (m)	228 (3'0)	227 (8 b)	($\pm e$)		$\dot{d}p$
4	280 (2)	355 (sst)	356 (14'6)	354 (15 sb)	(g, f, $\pm e$)		p
5				396 (4 ?)	(e ?)		—
6	415 (2)	410 (m, b)	412 (4'6)	410 (8 sb)	($\pm e$)		$\dot{d}p$
7	495 (0)	596 (s)	608 (1'4)	605 (4)	(e)		$\dot{d}p$
8	640 (0)	680 (ss)	668	671 (0)	(e)		$\dot{d}p?$
9			808 (1'1)	806 (4)	(e ?)		$\dot{d}p?$
10	852 (1)	857 (st)	860 (4'3)	865 (12 s)	(g, f, e)		pp
11	1012 (1)	998 (m, b)	997 (2'2)	1001 (6 bv)	(e)		$\dot{d}p$
12		1270 (st)	1273 (4'5)	1268 (13 sb)	(f, e)		$\dot{d}p$
13	1336 (2)	1342 (m)	1344 (3'7)	1341 (12 sb)	(e)		pp
14				1389 (00 ?)	(e)		—
15				1466 (00 ??)	(e)		—
16	1582 (2)	1610 (mst)	1614 (2'5)	1609 (10 b)	(f, e)		$\dot{d}p$
17	1614 (1)	1646 (mst)	1648 (2'2)	1648 (10)	(e)		$\dot{d}p$

Zu Tabelle 2 wäre zu bemerken: Bei MILONES Beobachtung könnte man fast im Zweifel sein, ob die von ihm spektroskopierte Substanz wirklich $C(NO_2)_4$ war; anders kann man sich das Fehlen der starken Linien Nr. 3, 4, 12, die schlechte Übereinstimmung der Frequenzwerte Nr. 7, 8, 16, 17 und die ganz andere Intensitätsverteilung schwer erklären. Mit den Angaben MÉDARDS stimmen die unsrigen gut überein. Die neu gefundene Linie Nr. 1 ist sicher reell; bei der Linie Nr. 5, die erst bei stärkerer Auflösung als schwache Schwärzungsverstärkung in der nach Blau diffus auslaufenden Verbreiterung der Linie Nr. 6 auftritt, ist die Realität nicht gesichert; es ist aber möglich, daß es sich um eine selbständige Linie handelt. Ferner fällt Linie Nr. 9, wenn von *Hge* erregt, zusammen mit *Hgf*-865; letztere müßte aber hoch polarisiert sein, während für Nr. 9 Anzeichen — die Messung dieser schwachen Linie im σ -Spektrum ist nicht sehr verläßlich — für Depolarisation vorliegen. Und schließlich ist die Realität der Linien Nr. 14 und 15 sehr fraglich, da sie an der Grenze der Beobachtbarkeit liegen; übrigens könnte es sich um Kombinationstöne handeln, da $54 + 1341 = 1395$ und $194 + 1268 = 1462$ ist. Nr. 14 und 15 dürften daher wohl als Grundtöne ausscheiden. — Zu vermerken ist noch, daß alle Linien der Tabelle 2 breit und verwaschen (*b*, *v*) sind, mit Ausnahme von Linie Nr. 10; diese steht an Schärfe der bekannten Benzollinie 992 in nichts nach.

Die höchste Symmetrie, die $C(NO_2)_4$ annehmen kann, ist S_{4u} ; dazu müssen die NO_2 -Gruppen so gedreht werden, daß zwei zueinander

senkrechte und sich in der S_4 -Achse schneidende Symmetrieebenen σ_v entstehen. Schließt, wie in Abb. 1, die Ebene der NO_2 -Gruppe mit der CN -Bindung einen Winkel ein (die O -Atome sind „allgemeine“ Punkte ohne Eigensymmetrie), so kann dies auf zwei Arten bewerkstelligt werden: entweder so, wie in Abb. 1 (Modell A) oder so, daß alle NO_2 -Gruppen um 180° gedreht werden; da in letzterem Falle die O -Atome einander schon recht nahe kommen, halten wir dieses Modell für unwahrscheinlich (vgl. STOSICKS Angaben über den $O \cdots O$ -Abstand). Liegt die CN -Bindung in der gleichen Ebene wie die NO -Bindungen der zugehörigen NO_2 -Gruppe, dann gibt es wieder zwei Möglichkeiten S_{4u} zu realisieren: Der eine Fall, bei dem die O -Atome als allgemeine Punkte symmetrisch zu σ_v liegen, unterscheidet sich in der Abzählung nicht vom Modell A; der zweite Fall, bei dem die NO -Bindungen in die σ_v -Ebene zu liegen kommen und die O -Atome dadurch Eigensymmetrie erhalten, liefert eine etwas geänderte Abzählung (Modell B). Die hierzu nötige Ebenheit der CNO_2 -Gruppe hat eine gewisse Stütze in den Polarisationsverhältnissen, die im RAMAN-Spektrum von Nitromethan gefunden wurden (vgl. die Diskussion bei PENDL, REITZ und SABATHY¹⁾).

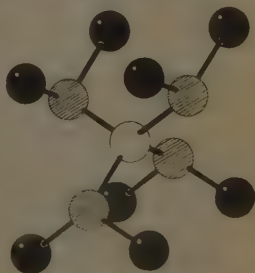


Abb. 1. $C(NO_2)_4$ -Modell A mit der Symmetrie S_{4u} .

Die Symmetrieeigenschaften der Schwingungen von Modell A sowie die Auswahlregeln sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Bei der Abzählung wurde so vorgegangen, wie wenn die ν -(Valenz-), δ -(Deformations-), γ -(Deformation \perp zur NO_2 -Ebene)-Schwingungen der NO_2 -

Tabelle 3. $C(NO_2)_4$ mit der Symmetrie S_{4u} - $D_{2d} = T_d$ (vgl. Abb. 1).

Klasse	Symmetrieeigenschaften				Auswahl	Abzählung				
	S_4^+	C_2^+	C_2^-	σ_v		$\delta(CN_4)$	$\nu(CN_4)$	$\gamma(NO_2)$	$\delta(NO_2)$	$\nu(NO_2)$
A_1	e	e	e	e	p, ia	1	1	1	1	1
A_2	e	e	as	as	ν, ia	—	—	1	1	1
B_1	as	e	e	e	$\delta p, ia$	1	—	1	1	1
B_2	as	e	as	e	$\delta p, a$	1	1	1	1	1
E	e	as	e	e	$\delta p, a$	1	1	2	2	2

¹⁾ E. PENDL, A.W. REITZ und R. SABATHY, Proc. Indian Acad. Sci. 8 (1938) 508.

Gruppen einerseits, des CN_4 -Tetraeders andererseits zu unterscheidbaren „charakteristischen“ Frequenzen führen würden. Dies ist wohl nur für die NO -Valenzschwingungen einigermaßen zutreffend, erleichtert aber die Übersicht.

Bei dem von STOSICK den Elektronenbeugungsmessungen angepaßten Modell C (vgl. weiter oben) gehen wegen der gleichphasigen Verdrehung der NO_2 -Gruppen alle Symmetrieelemente bis auf S_4^z und C_2^z und damit die Unterschiede zwischen den Klassen A_1 und A_2 bzw. B_1 und B_2 verloren. In der so entstehenden Symmetriegruppe S_4 gibt es nur mehr drei Schwingungsklassen mit den Auswahlregeln: A : p, ia (8 Schwingungen); B : dp, a (9); E : dp, a (8).

Für das Modell D von MARK und NOETHLIN [$ONO \cdot C(NO_2)_3$] mit einer gestreckten, in der C_3 -Achse liegenden Gruppe $CONO$ und mit der Symmetrie C_{3v} gibt es ebenfalls nur drei Schwingungsklassen: A_1 : p, a (9 Schwingungen); A_2 : v, ia (2); E : dp, a (11).

Somit erhält man für die Zahl der RAMAN-Linien die folgende summarische Gegenüberstellung von Erwartung bezüglich der vier Modelle A bis D und von experimentellem Befund:

Modell	Symmetriegruppe	polarisierte.	depolarisierte.	Gesamtzahl
A	S_{4u} (Abb. 1)	5	17	22
B	S_{4u}	6	17	23
C	S_4 (STOSICK)	8	17	25
D	C_{3v} (MARK)	9	11	20
exp. Befund:	{ gesichert	3	8	13
	{ fraglich		3	15

Man sieht, daß im RAMAN-Spektrum, offenbar wegen zufälliger Entartung, zu wenig Frequenzen beobachtet wurden, so daß mit keiner der ausgesprochenen Erwartungen Übereinstimmung zu erzielen ist. Jedoch ist sowohl der Befund über die Gesamtzahl der RAMAN-Linien als auch der über das Verhältnis der Zahl der depolarisierten zur Zahl der polarisierten noch am ehesten mit den Forderungen der Modelle A und B zu vereinbaren.

Ein etwas besseres Kriterium erhält man, wenn man sich auf die Betrachtung der hohen Frequenzen Nr. 12, 13, 16, 17 beschränkt, von denen drei depolarisiert und nur eine polarisiert ist. Ihrer Höhe nach können sie wohl nur als $\nu(NO)_2$ -Schwingungen gedeutet werden. Nur das Modell A hat aber die Eigenschaft nur eine einzige polarisierte

Linie in diesem Frequenzgebiet zu fordern, während bei B, C, D je zwei zu erwarten sind. Da gleichrassige Frequenzen nicht miteinander entarten, ist es auch nicht angängig, die breite Linie Nr. 13 etwa als zu zwei polarisierten Schwingungen gehörig aufzufassen.

Um den Sachverhalt zu sichern, daß es sich bei den von WEISSBERGER und SÄNGEWALD in CCl_4 -Lösung durchgeführten Messungen des Dipolmomentes ($\mu \sim \Phi$) um unverändertes Tetranitromethan handelt, wurde eine 50%ige Lösung spektroskopiert. Es ergab sich ein Spektrum, das der ungestörten Superposition der Spektren von CCl_4 und $C(NO_2)_4$ entspricht und für letzteres als Frequenzwerte lieferte: 193 (1), 352 (15b), 409 (8bv), 600 (6bv), 857 (12s), 996 (7sb), 1267 (12sb), 1340 (11), 1393 (00?), 1608 (10), 1640 (9). -- Die Linie 227 fällt mit der CCl_4 -Linie 217 zusammen. $C(NO_2)_4$ hat also in CCl_4 -Lösung die gleiche Struktur wie als homogene Flüssigkeit.

Mit Hilfe der für Beobachtung bei tiefen Temperaturen bestimmten Apparatur (Steinheil-Spektrograph, vgl. KAHOVEC und WAGNER¹⁾) wurde auch festes Tetranitromethan untersucht. Wenn auch das gewonnene RAMAN-Spektrum in aufnahmetechnischer Hinsicht zu wünschen überließ, so waren doch die Hauptlinien einwandfrei meßbar und zeigten durch die Frequenzwerte 350, 404, 600, 854, 988, 1267, 1338, 1601, 1632 an, daß RAMAN-Spektrum und Molekülstruktur auch im kristallisierten Zustand, an dem die Röntgenuntersuchungen durchgeführt wurden, unverändert bleibt.

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten sowie der eine von uns (H.W.) für ein Forschungsstipendium, und wir haben der HELMHOLTZ-Gesellschaft für die Überlassung des Steinheil-Spektrographen zu danken.

¹⁾ L. KAHOVEC und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 48 (1941) 188.

225. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preissliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

MAX BODENSTEIN

ZUM SIEBZIGSTEN GEBURTSTAGE

15. JULI 1941

GEWIDMET

VON

SCHÜLERN UND FREUNDEN

Photometrische Bestimmung der freien Bildungsenthalpie wässerigen Nitrosylchlorids.

Von

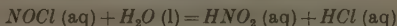
Hermann Schmid und Anton Maschka.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 19. 4. 41.)

Es wurde die thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Reaktion: $\text{NOCl (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} = \text{HNO}_2\text{ (aq)} + \text{HCl (aq)}$ bei 25° C auf photometrischem Wege bestimmt und daraus die freie Bildungsenthalpie wässerigen Nitrosylchlorids bei 25° C ermittelt.

Während gasförmiges Nitrosylchlorid thermodynamisch eingehend untersucht ist¹⁾, können die wenigen Literaturangaben²⁾ über in Wasser gelöstes Nitrosylchlorid infolge ihrer rein qualitativen Natur für die Thermodynamik wässriger Nitrosylchloridlösungen nicht herangezogen werden. Nach der Aussage BRAUNS³⁾, daß Nitrosylchlorid „gleich allen Säurechloriden vollständig“ hydrolysiert, läßt sich nur vermuten, daß das Gleichgewicht



extrem rechts liege, daß also die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{a_{\text{HNO}_2} \cdot a_{\text{HCl}}}{a_{\text{NOCl}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

sehr groß sein müsse. In vorliegender Arbeit wird nun als Grundlage für die Thermodynamik wässriger Nitrosylchloridlösungen der Zahlenwert dieser Konstante und damit der der freien Bildungsenthalpie wässerigen Nitrosylchlorids für 25° C festgelegt.

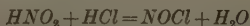
¹⁾ M. TRAUTZ und C. F. HINCK, Z. anorg. allg. Chem. **97** (1916) 127. M. TRAUTZ und L. WACHENHEIM, Z. anorg. allg. Chem. **97** (1916) 241. J. K. DIXON, Z. physik. Chem. **BODENSTEIN-Festband** (1931) 679. Vgl. M. BODENSTEIN, Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 294. W. KRAUSS, Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 295. W. KRAUSS und M. SARACINI, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 245. — F. P. JAHN, J. chem. Physics **6** (1938) 335. ²⁾ BAUDRIMONT, Ann. Chim. Physique (3) **17** (1846) 24. L. FRANCESCONI und G. BRESCIANI, Atti Accad. Lincei (5) **12**, II (1903) 75. PH. A. GUYE und G. FLUSS, J. Chim. physique **6** (1908) 732. ³⁾ J. v. BRAUN, Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie. Leipzig: S. Hirzel 1907, III/3. S. 150.

Methodik der Gleichgewichtsmessung.

Da das Gleichgewicht der Nitrosylchloridhydrolyse weitgehend auf Seite der salpetrigen Säure und Salzsäure liegt, muß, um im Gleichgewicht einen faßbaren Gehalt an Nitrosylchlorid zu erhalten, das Produkt der Aktivitäten $a_{HNO_2} \cdot a_{HCl}$ entsprechend hoch gehalten werden. Wegen der großen Zersetzlichkeit der salpetrigen Säure bei größeren Konzentrationen¹⁾ kann die Aktivität, bzw. Konzentration der salpetrigen Säure nur in bescheidenem Maße erhöht werden, dagegen kann durch entsprechend große Salzsäurekonzentrationen das Gleichgewicht auf Seite des Nitrosylchlorids verschoben werden. Aus diesen Gründen ist es am zweckmäßigsten, die Gleichgewichtseinstellung von Seite der salpetrigen Säure und Salzsäure vorzunehmen. Salpetrige Säure wird durch Umsatz von Natriumnitrit mit Salzsäure hergestellt.

Da die beiden Nichtelektrolyte unionisierte salpetrige Säure und Nitrosylchlorid nahezu den gleichen Aktivitätskoeffizienten besitzen dürften, kann in der Gleichung für die Massenwirkungskonstante an Stelle des Aktivitätsquotienten a_{HNO_2}/a_{NOCl} der Konzentrationsquotient $[HNO_2]/[NOCl]$ gesetzt werden. Bei entsprechend niederem Gehalt an den Nichtelektrolyten salpetrige Säure und Nitrosylchlorid (einige Promille der Salzsäurekonzentration) kann weiter die vereinfachende Annahme gemacht werden, daß die Aktivitäten der Salzsäure und des Wassers in dem vorliegenden Gleichgewichtssysteme den Aktivitäten der reinen wässrigen Salzsäurelösungen gleichzusetzen sind. Die Gleichgewichtskonzentrationen der Salzsäure sind mit den vorgelegten Anfangskonzentrationen der Salzsäure praktisch identisch, da der Verbrauch an Wasserstoffion zur Freimachung der salpetrigen Säure aus Natriumnitrit und der Verbrauch an Salzsäure zur Bildung des Nitrosylchlorids gegenüber dem angewandten Überschuß an Salzsäure zu vernachlässigen ist. Die Ermittlung der Gleichgewichtskonstante läuft demnach auf die Bestimmung des Konzentrationsquotienten $[HNO_2]/[NOCl]$ hinaus.

Da nach der Gleichung:



¹⁾ Kinetik der Salpetrigsäurezersetzung: E. ABEL und H. SCHMID, Z. physik. Chem. **132** (1928) 55; **134** (1928) 279. E. ABEL, H. SCHMID und S. BABAD, Z. physik. Chem. **136** (1928) 135, 419. E. ABEL und H. SCHMID, Z. physik. Chem. **136** (1928) 430. H. SCHMID, Z. physik. Chem. (A) **141** (1929) 41. E. ABEL, H. SCHMID und E. RÖMER, Z. physik. Chem. (A) **148** (1930) 337.

die Anzahl der umgesetzten Mole salpetriger Säure gleich der Anzahl der gebildeten Nitrosylchloridmole ist, ist unter der Voraussetzung, daß die salpetrige Säure durch entsprechende Vorlage von Salzsäure unionisiert ist, die Konzentration der im Gleichgewicht vorhandenen salpetrigen Säure durch die Gleichung:

$$[HNO_2]_{Gl} = [HNO_2]_0 - [NOCl]_{Gl}$$

gegeben, wobei $[HNO_2]_0$ die Konzentration der salpetrigen Säure bedeutet, die ursprünglich der Salzsäure zugefügt wurde, also vor Bildung des Nitrosylchlorids vorhanden war. Die Ermittlung der Gleichgewichtskonstante gründet sich sonach auf die Messung der Gleichgewichtskonzentrationen des Nitrosylchlorids.

Wegen der intensiven Gelbfärbung des in Wasser gelösten Nitrosylchlorids kann der Gehalt an Nitrosylchlorid durch Photometrieren mit Hilfe des Zeißschen Pulfrich-Photometers unter Vorschalten des für violette Licht durchlässigen Filters S 43 (Filterschwerpunkt bei 4300 Å) bestimmt werden. Im Gegensatz zu chemisch-analytischen Methoden wird bei dem angewandten optischen Verfahren das Gleichgewicht durch die Messung nicht gestört. Die Eichung (Zuordnung der Nitrosylchloridkonzentration zur Lichtabsorption) erfolgt durch Photometrierung solcher Lösungen, bei welchen das Gleichgewicht der Reaktion: $HNO_2 + HCl \rightleftharpoons NOCl + H_2O$ durch entsprechend hohe Konzentrationen der Salzsäure ganz auf Seite des Nitrosylchlorids verschoben ist, bei welchen also praktisch die gesamte zugefügte salpetrige Säure — deren Gehalt bekannt ist — in Nitrosylchlorid umgesetzt ist. Das Kriterium für die quantitative Überführung der salpetrigen Säure in Nitrosylchlorid ist die Unveränderlichkeit der Lichtabsorption bei weiterer Vermehrung der Salzsäurekonzentration.

Wie im nachfolgenden gezeigt wird, gehen Gleichgewichtsbestimmungen und Eichmessungen in jeder Versuchsserie Hand in Hand. In einer Reihe von Versuchen wird bei gleichbleibender analytischer Konzentration der salpetrigen Säure der Gehalt an Salzsäure systematisch vergrößert. Mit zunehmender Konzentration der Salzsäure wird im Sinne des Massenwirkungsgesetzes die Konzentration des Nitrosylchlorids größer. Innerhalb eines gewissen Bereiches der Salzsäurekonzentration ist die Zunahme der Nitrosylchloridkonzentration der Zunahme der Salzsäurekonzentration nahezu direkt proportional. Bei weiterer Steigerung des Salzsäuregehaltes wird schließlich praktisch die ganze salpetrige Säure zur Bildung von Nitrosyl-

chlorid verbraucht, weitere Erhöhung der Salsäurekonzentration bewirkt dann keine Zunahme des Nitrosylchloridgehaltes. Trägt man für jedes Salpetrigsäure-Niveau die spezifische Extinktion $1/s \log I_0/I^1)$ gegen die Salzsäurekonzentration auf, dann erhält man — wie Abb. 1 zeigt — eine Schar von „S“-Kurven, bei deren oberen zur Abszisse parallelen Ästen die Konzentrationen des Nitrosylchlorids gleich den analytischen Konzentrationen der zugefügten salpetrigen Säure sind.

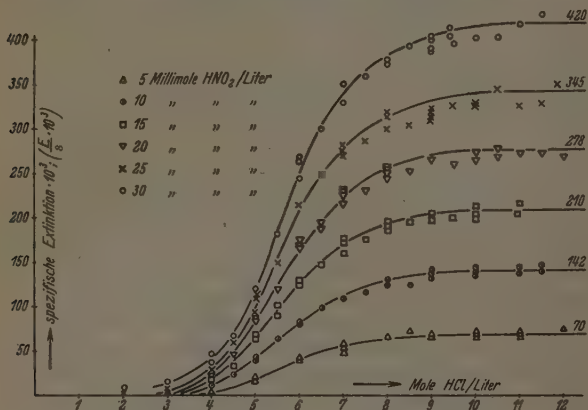


Abb. 1. Abhängigkeit der spez. Extinktion von der Salzsäurekonzentration.

Der gleiche Abstand der Horizontalstücke von 5 zu 5 mMolen Nitrosylchlorid zeigt, daß für das Nitrosylchlorid das LAMBERT-BEERSche Gesetz gilt:

$$\frac{1}{s} \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c^2).$$

Der horizontale Kurventeil kann daher zur Eichung ausgewertet werden, während der Kurventeil, bei welchem die Extinktion und damit die Nitrosylchloridkonzentration annähernd linear mit der Salzsäurekonzentration steigt, zur genauen Berechnung der Gleichgewichtskonstante dient.

¹⁾ I_0 Intensität des einfallenden Lichtes. I Intensität des aus der Untersuchungslösung austretenden Lichtes. s Schichtdicke. ²⁾ ϵ molarer dekadischer Extinktionskoeffizient. c Konzentration der absorbierenden Molekel.

Versuchsdurchführung.

Die Ausgangslösungen wurden durch Vermischen wässriger Natriumnitritlösungen¹⁾ mit Salzsäurelösungen¹⁾ hergestellt. Da bei diesem Vorgang infolge der Reaktionswärme die Temperatur ansteigt, wurde die Temperatur der beiden Lösungen so weit unter 25° C gehalten, daß bei der Mischung gerade 25° C erreicht wurde, worüber man sich in eigens angestellten Vorversuchen unterrichtet hatte. Der Meßraum wurde auf 25° C gehalten, so daß Temperaturkonstanz während der Messung gewährleistet war. Zu gut reproduzierbaren Ergebnissen führte folgender Versuchsgang:

In einen 100 cm³ fassenden Meßkolben ließ man die notwendige Menge Salzsäure bekannten Gehaltes einfließen, sodann wurde eine entsprechende Menge doppelt destillierten Wassers, nachher die Natriumnitritlösung gegebener Konzentration und schließlich nochmals doppelt destilliertes Wasser bis zur Marke zugefügt. Wegen der Zersetzlichkeit der salpetrigen Säure²⁾ konnte der Bereich der Salpetrigsäurekonzentration bis auf höchstens $3 \cdot 10^{-3}$ Mole pro Liter ausgedehnt werden und mußte der Zeitraum zwischen der Herstellung der Lösung und der photometrischen Messung möglichst klein gehalten werden. Das Kriterium dafür, daß sich das Gleichgewicht innerhalb dieser kurzen Zeit praktisch einstellt, ist die Konstanz des errechneten Aktivitätsquotienten $a_{\text{HNO}_2} \cdot a_{\text{HCl}} / a_{\text{NOCl}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}$. Wie Abb. 2 zeigt, läßt sich die Extinktion der Nitrosylchloridlösungen, die infolge der Zersetzung der salpetrigen Säure und der Evasion des Nitrosylchlorids mit der Zeit abnimmt, leicht auf die Zeit 0 Minuten extrapolieren.

Die photometrischen Messungen wurden alle in der gleichen Weise vorgenommen. Die Nitalampe des Stufenphotometers wurde stets mit Wechselstrom von der Stärke 3 A betrieben, so daß das

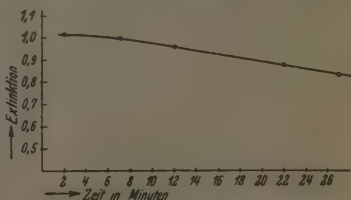


Abb. 2. Abnahme der NOCl-Konzentration mit der Zeit bei 25° C. Versuch Nr. 9.

¹⁾ Mercksche Analysenpräparate. Der Titer der verwendeten konzentrierten Salzsäurelösungen wurde täglich, der der Natriumnitritlösungen fallweise überprüft. (Methode der Nitritbestimmung nach A. KLEMENC, Z. analyt. Ch. 61 (1922) 448.)

²⁾ E. ABEL und H. SCHMID, loc. cit.

ausgesendete Licht bei allen Versuchen gleiche spektrale Energieverteilung hatte. Das Licht der Nitalampe wurde durch das Spektralfilter „S 43“ mit dem Filterschwerpunkt bei 4300 Å geschickt. Der bei jedem Versuch angegebene Wert für die Lichtdurchlässigkeit ist das Mittel aus zehn Ablesungen, und zwar befand sich bei den ersten fünf Ablesungen die Untersuchungslösung im linken Lichtstrahlengang und die Kompensationslösung im rechten; bei den zweiten fünf Ablesungen waren die beiden Lösungen gegeneinander vertauscht. Dadurch wird ein etwaiger Fehler bei der ursprünglichen Einstellung des Stufenphotometers mit ganz geöffneten Blenden auf gleiche Helligkeit der beiden Gesichtsfeldhälften ausgeschaltet. Als Kompensationsflüssigkeit wurde eine Lösung verwendet, die an Stelle von Natriumnitrit Natronlauge gleicher Konzentration enthielt, sonst aber gleiche Zusammensetzung wie die Untersuchungslösung hatte. Tabelle 1 gibt die Ergebnisse eines Versuches im einzelnen wieder.

Tabelle 1.

Für 100 cm ³ Lösung		Konzentration:		Schicht- dicke <i>s</i> cm	Tem- peratur ° C
cm ³ von (HCl) = 12·69 Mole pro Liter	cm ³ von (NaNO ₂) = 0·1205 Mole/l	Mole/l			
(HCl)	(HNO ₃)				
35·48	8·30	4·50	0·0100	15·03	25·5 ¹⁾

Ablesungen am Photometer		Mittel <i>D</i> %	log <i>D</i>	Extinktion <i>E</i> = - log <i>D</i>	$\frac{E}{s} \cdot 10^3$ ²⁾
Lichtdurchlässigkeit <i>D</i> % ²⁾					
links	rechts				
45·1	40·3	43·16	0·6351—1	0·3649	24·3
45·3	41·0				
44·8	42·0				
45·0	40·5				
45·8	41·8				

Eine Zusammenstellung sämtlicher Versuche findet sich in Tabelle 2.

¹⁾ Die Temperaturabweichungen betragen maximal einen halben Grad Celsius nach oben und unten. Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts ist so gering, daß eine derartige Temperaturschwankung in den Versuchsergebnissen nicht merklich in Erscheinung tritt. ²⁾ $D = I/I_0$, wenn I die Intensität des aus der Untersuchungslösung austretenden Lichtes, I_0 die Intensität des einfallenden Lichts ist. ³⁾ E/s spezifische Extinktion.

Tabelle 2.

Vers.- Nr.	(HNO ₂) Mole/l	(HCl) Mole/l	Schicht- dicke <i>s</i> (cm)	Lichtdurch- lässigkeit <i>D</i>	Extinktion <i>E</i>	<i>E/s</i> · 1000
1	0·0100	3·00	15·03	0·9510	0·0218	1·5
2	0·0100	4·00	15·03	0·6200	0·2076	13·8
3	0·0100	5·00	15·03	0·2290	0·6402	42·6
4	0·0100	6·00	15·03	0·0672	1·1726	78·1
5	0·0150	3·00	15·03	0·9380	0·0280	1·9
6	0·0150	4·00	15·03	0·5940	0·2270	15·0
7	0·0150	5·00	15·03	0·0886	1·0530	69·9
8	0·0150	6·00	15·03	0·0120	1·9210	127·6
9	0·0150	5·00	15·03	0·0968	1·0140	67·5
10	0·0150	3·00	15·03	0·9296	0·0317	2·1
11	0·0150	4·00	15·03	0·5778	0·2380	15·8
12	0·0150	5·00	15·03	0·1140	0·9431	62·8
13	0·0150	6·00	15·03	0·0123	1·9101	127·1
14	0·0200	2·00	15·03	0·9488	0·0230	1·5
15	0·0200	3·00	15·03	0·7628	0·1175	7·8
16	0·0200	4·00	15·03	0·3532	0·4520	30·1
17	0·0200	5·00	15·03	0·0452	1·3449	89·5
18	0·0200	6·00	15·03	0·0029	2·5406	169·0
19	0·0250	2·00	15·03	0·9296	0·0317	2·1
20	0·0250	3·00	15·03	0·7598	0·1193	7·9
21	0·0250	4·00	15·03	0·2808	0·5516	36·7
22	0·0250	5·00	15·03	0·0200	1·6990	113·1
23	0·0250	7·00	3·001	0·1474	0·8315	277·1
24	0·0250	8·00	3·001	0·1118	0·9517	317·1
25	0·0200	5·00	3·001	0·5556	0·2552	85·0
26	0·0200	6·00	3·001	0·3084	0·5108	170·2
27	0·0200	7·00	3·001	0·2268	0·6444	214·8
28	0·0200	8·00	3·001	0·1860	0·7305	243·4
29	0·0300	2·00	4·999	0·9120	0·0400	8·0
30	0·0300	3·00	4·999	0·8514	0·0699	13·9
31	0·0300	4·00	4·999	0·5794	0·2370	47·4
32	0·0300	6·00	3·001	0·1574	0·8030	267·6
33	0·0300	7·00	3·001	0·0884	1·0535	351·2
34	0·0300	9·00	3·001	0·0680	1·1675	389·1
35	0·0300	8·00	3·001	0·0756	1·1215	373·8
36	0·0300	7·00	3·001	0·1024	0·9897	329·8
37	0·0250	9·00	3·001	0·1100	0·9586	319·6
38	0·0250	8·00	3·001	0·1100	0·9586	319·6
39	0·0250	7·00	3·001	0·1424	0·8465	282·1
40	0·0200	9·00	3·001	0·1648	0·7831	261·0
41	0·0200	8·00	3·001	0·1752	0·7565	252·2
42	0·0200	7·00	3·001	0·2108	0·6762	225·3
43	0·0150	7·00	3·001	0·3141	0·5030	167·7
44	0·0150	8·00	3·001	0·2856	0·5443	181·3
45	0·0150	9·00	3·001	0·2582	0·5881	196·0
46	0·0100	7·00	3·001	0·4684	0·3294	109·7
47	0·0100	8·00	3·001	0·4112	0·3860	128·6
48	0·0100	9·00	3·001	0·4002	0·3977	132·5
49	0·0100	10·00	3·001	0·3982	0·3999	133·2
50	0·0100	11·00	3·001	0·3882	0·4110	137·0
51	0·00500	4·00	15·03	0·8840	0·0535	3·6
52	0·00500	5·00	15·03	0·4896	0·3102	20·7
53	0·00500	6·00	15·03	0·2178	0·6619	43·9

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Vers.- Nr.	(HNO_3) Mole/l	(HCl) Mole/l	Schicht- dicke s (cm)	Lichtdurch- lässigkeit D	Extinktion E	$E/s \cdot 1000$
54	0·00500	7·00	15·03	0·1858	0·7309	48·6
55	0·00500	10·00	15·03	0·1166	0·9332	62·1
56	0·00500	11·0	15·03	0·1028	0·9881	65·8
57	0·0100	4·00	15·03	0·7176	0·1441	9·6
58	0·0100	5·00	15·03	0·2564	0·5911	39·3
59	0·0100	6·00	15·03	0·0576	1·2396	82·4
60	0·0100	9·00	3·001	0·3736	0·4276	142·5
61	0·0150	4·00	4·999	0·8376	0·0770	15·4
62	0·0150	5·00	4·999	0·4900	0·3098	61·9
63	0·0150	6·00	4·999	0·2404	0·6191	123·9
64	0·0150	7·00	4·999	0·1600	0·7959	159·2
65	0·0150	8·00	4·999	0·1220	0·9136	182·8
66	0·0150	9·00	3·001	0·2552	0·5932	197·7
67	0·00500	4·00	15·03	0·8700	0·0605	4·0
68	0·00500	5·00	15·03	0·5270	0·2782	18·5
69	0·00500	6·00	15·03	0·2448	0·6112	40·7
70	0·00500	7·00	15·03	0·1300	0·8861	59·6
71	0·00500	8·00	15·03	0·1046	0·9805	65·3
72	0·00500	9·00	15·03	0·1054	0·9771	65·0
73	0·00500	10·0	15·03	0·0910	1·0410	69·3
74	0·00500	11·0	15·03	0·0948	1·0232	68·1
75	0·00500	12·0	4·999	0·4202	0·3766	75·3
76	0·00500	11·0	4·999	0·4318	0·3667	73·4
77	0·00500	10·0	4·999	0·4464	0·3503	70·1
78	0·00500	10·0	4·999	0·4693	0·3285	65·7
79	0·00500	9·00	4·999	0·4528	0·3441	68·8
80	0·00500	9·00	4·999	0·4739	0·3242	64·8
81	0·0100	11·5	4·999	0·1835	0·7363	147·3
82	0·0100	11·0	4·999	0·1907	0·7196	144·0
83	0·0100	10·0	4·999	0·1895	0·7223	144·5
84	0·0100	10·0	4·999	0·1894	0·7226	144·5
85	0·0100	9·00	4·999	0·2013	0·6962	139·3
86	0·0100	9·00	4·999	0·2050	0·6882	137·7
87	0·0100	11·5	4·999	0·1925	0·7156	143·2
88	0·0100	11·5	3·001	0·3740	0·4271	142·3
89	0·0100	11·0	3·001	0·3826	0·4172	139·0
90	0·0100	11·0	4·999	0·1993	0·7004	140·1
91	0·0100	10·0	4·999	0·2023	0·6940	138·9
92	0·0150	10·9	3·001	0·2401	0·6198	206·5
93	0·0150	10·0	3·001	0·2393	0·6210	206·9
94	0·0150	10·0	2·004	0·3921	0·4066	202·9
95	0·0150	9·00	3·001	0·2458	0·6094	203·1
96	0·0150	9·00	3·001	0·2560	0·5918	197·2
97	0·0150	9·00	2·004	0·3920	0·4067	203·0
98	0·0150	8·00	2·004	0·4280	0·3686	184·0
99	0·0150	8·00	3·001	0·2746	0·5613	187·1
100	0·0150	10·00	3·001	0·2391	0·6214	207·0
101	0·0150	10·00	2·004	0·3845	0·4151	207·0
102	0·0150	10·00	4·999	0·0851	1·0701	214·0
103	0·0150	10·00	1·002	0·6189	0·2084	208·0
104	0·0150	11·0	3·001	0·2217	0·6542	218·0
105	0·0150	10·0	3·001	0·2328	0·6330	211·0
106	0·0150	9·00	3·001	0·2435	0·6135	204·5

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Vers.- Nr.	(HNO_2) Mole/l	(HCl) Mole/l	Schicht- dicke s (cm)	Lichtdurch- lässigkeit D	Extinktion E	$E/s \cdot 1000$
107	0·0150	8·00	3·001	0·2584	0·5877	195·8
108	0·0150	7·00	3·001	0·2933	0·5327	177·5
109	0·0150	9·00	3·001	0·2428	0·6148	204·9
110	0·0150	8·00	3·001	0·2637	0·5789	193·0
111	0·0150	7·00	3·001	0·3001	0·5228	174·3
112	0·0150	6·00	3·001	0·3969	0·4013	133·7
113	0·0150	4·00	3·001	0·8634	0·0638	21·3
114	0·0150	6·00	3·001	0·4170	0·3799	126·5
115	0·0150	5·00	3·001	0·6385	0·1949	64·9
116	0·0150	4·00	3·001	0·8572	0·0669	22·3
117	0·0150	6·00	3·001	0·4077	0·3896	129·8
118	0·0150	5·00	3·001	0·6487	0·1879	62·6
119	0·0150	4·00	4·999	0·7754	0·1105	22·1
120	0·0150	6·00	3·001	0·4144	0·3826	127·6
121	0·0150	5·00	3·001	0·6651	0·1771	59·0
122	0·0150	4·00	4·999	0·7690	0·1141	22·8
123	0·0200	10·4	3·001	0·1457	0·8365	278·8
124	0·0200	10·0	3·001	0·1601	0·7956	265·2
125	0·0200	9·00	3·001	0·1609	0·7935	264·4
126	0·0200	8·00	3·001	0·1741	0·7593	253·0
127	0·0200	7·00	3·001	0·2029	0·6927	230·9
128	0·0200	6·00	3·001	0·2978	0·5280	175·3
129	0·0200	5·00	3·001	0·5389	0·2685	89·5
130	0·0200	4·00	4·999	0·7317	0·1357	27·1
131	0·0200	5·00	3·001	0·5447	0·2638	87·9
132	0·0200	4·00	4·999	0·7461	0·1272	25·5
133	0·0200	8·00	3·001	0·1849	0·7828	260·8
134	0·0200	7·00	3·001	0·2065	0·6850	228·3
135	0·0200	6·00	3·001	0·3078	0·5118	170·6
136	0·0200	4·60	3·001	0·7201	0·1426	47·5
137	0·0200	5·60	3·001	0·4350	0·3615	120·5
138	0·0200	6·50	3·001	0·2589	0·5869	195·6
139	0·0250	9·99	2·004	0·2224	0·6528	325·8
140	0·0250	9·00	2·004	0·2335	0·6317	315·3
141	0·0250	8·00	2·004	0·2499	0·6022	300·5
142	0·0250	7·00	2·004	0·2886	0·5397	269·5
143	0·0250	6·00	2·004	0·3716	0·4299	214·6
144	0·0250	5·00	2·004	0·5961	0·2247	112·1
145	0·0250	9·99	2·004	0·2217	0·6542	326·5
146	0·0250	9·00	2·004	0·2372	0·6249	311·9
147	0·0250	9·50	2·004	0·2228	0·6521	325·5
148	0·0250	8·50	2·004	0·2456	0·6097	304·3
149	0·0250	7·50	2·004	0·2864	0·5744	286·7
150	0·0250	6·50	2·004	0·3191	0·4961	247·7
151	0·0250	9·00	2·004	0·2360	0·6271	313·0
152	0·0300	9·42	1·002	0·3855	0·4139	413·0
153	0·0300	9·00	1·002	0·3948	0·4036	402·7
154	0·0300	8·00	1·002	0·4212	0·3755	374·8
155	0·0300	8·50	1·002	0·4083	0·3890	388·3
156	0·0300	7·50	1·002	0·4376	0·3589	358·3
157	0·0300	7·00	1·002	0·4689	0·3290	328·4
158	0·0300	6·00	1·002	0·5424	0·2657	265·2
159	0·0300	9·42	1·002	0·3926	0·4060	405·2
160	0·0300	9·00	1·002	0·3991	0·3989	398·2

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Vers.- Nr.	(HNO ₂) Mole/l	(HCl) Mole/l	Schicht- dicke <i>s</i> (cm)	Lichtdurch- lässigkeit <i>D</i>	Extinktion <i>E</i>	<i>E/s</i> · 1000
161	0·0300	6·50	2·004	0·2522	0·5983	298·6
162	0·0300	6·00	2·004	0·3244	0·4890	244·1
163	0·0300	5·50	2·004	0·4330	0·3635	181·4
164	0·0300	5·00	2·004	0·5751	0·2387	119·1
165	0·0300	4·50	3·001	0·6315	0·1997	66·6
166	0·0300	4·00	3·001	0·7837	0·1058	35·3
167	0·0250	5·50	2·004	0·5047	0·2970	148·3
168	0·0250	5·00	2·004	0·6322	0·1992	99·4
169	0·0250	4·50	3·001	0·6628	0·1786	59·5
170	0·0250	4·00	4·999	0·7165	0·1448	29·0
171	0·0200	4·50	4·999	0·5776	0·2383	47·7
172	0·0200	5·50	3·001	0·4615	0·3358	111·9
173	0·0200	6·50	3·001	0·2744	0·5616	187·2
174	0·0200	7·50	2·004	0·3435	0·4641	231·6
175	0·0200	8·50	2·004	0·3129	0·5046	251·9
176	0·0200	9·50	2·004	0·3002	0·5226	260·8
177	0·0150	4·50	4·999	0·6767	0·1696	33·9
178	0·0150	5·50	4·999	0·3648	0·4379	87·6
179	0·0150	6·50	3·001	0·3668	0·4355	145·2
180	0·0150	7·50	2·004	0·4452	0·3514	175·4
181	0·0150	8·50	2·004	0·4092	0·3881	193·6
182	0·0150	9·50	2·004	0·4001	0·3978	198·6
183	0·0300	11·5	1·002	0·3710	0·4306	429·8
184	0·0300	11·0	1·002	0·3833	0·4165	415·8
185	0·0300	10·5	1·002	0·3955	0·4029	402·2
186	0·0300	10·0	1·002	0·3958	0·4025	401·7
187	0·0300	9·50	1·002	0·4020	0·3958	395·1
188	0·0300	9·00	1·002	0·4118	0·3854	384·8
189	0·0250	11·8	2·004	0·1980	0·7033	351·1
190	0·0250	11·5	2·004	0·2204	0·6568	327·8
191	0·0250	11·0	2·004	0·2231	0·6515	325·2
192	0·0250	10·5	2·004	0·2372	0·6249	311·9
193	0·0250	10·0	2·004	0·2223	0·6530	325·9
194	0·0200	12·0	2·004	0·2871	0·5419	270·5
195	0·0200	11·5	2·004	0·2853	0·5447	271·9
196	0·0200	11·0	2·004	0·2847	0·5456	272·4
197	0·0200	10·5	2·004	0·2910	0·5361	267·6
198	0·0200	10·0	2·004	0·2974	0·5266	262·8
199	0·0100	8·50	4·999	0·2396	0·6205	124·1
200	0·0100	8·00	4·999	0·2405	0·6189	123·8
201	0·0100	7·50	4·999	0·2625	0·5809	116·2
202	0·0100	7·00	4·999	0·2878	0·5409	108·1
203	0·0100	6·50	4·999	0·3218	0·4924	98·5
204	0·0100	6·00	4·999	0·3848	0·4148	82·9
205	0·0100	5·50	4·999	0·4774	0·3211	64·2
206	0·0100	4·50	15·03	0·4316	0·3649	24·3
207	0·0100	4·00	15·03	0·6527	0·1853	12·3
208	0·00500	9·00	15·03	0·0944	1·0250	68·2
209	0·00500	8·50	15·03	0·0816	1·0883	72·4
210	0·00500	8·00	15·03	0·1097	0·9597	63·9
211	0·00500	7·00	15·03	0·1519	0·8185	54·5
212	0·00500	6·00	15·03	0·2286	0·6409	42·7
213	0·00500	5·00	15·03	0·5701	0·2440	16·2
214	0·00500	4·00	15·03	0·8763	0·0574	3·8

Auswertung der Versuchsergebnisse.

Die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{[HNO_2] a_{HCl}}{[NOCl] a_{H_2O}}$ setzt sich aus dem Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen von salpetriger Säure und Nitrosylchlorid $V = \frac{[HNO_2]}{[NOCl]}$ und dem Verhältnis der Aktivitäten von Salzsäure und Wasser $A = \frac{a_{HCl}}{a_{H_2O}}$ zusammen. $K = V \cdot A$. Wie Abb. 3 zeigt, läßt sich der Faktor V aus der spezifischen Extinktion des Nitrosylchlorids bei der gegebenen Salzsäurekonzentration und aus der maximalen spezifischen Extinktion (gänzliche Überführung der salpetrigen Säure in Nitrosylchlorid durch entsprechend hohe Konzentration der Salzsäure) graphisch leicht ermitteln. $V = \frac{[HNO_2]}{[NOCl]} = \frac{b}{a}$. Tabelle 3 ist eine Zusammenstellung der aus Abb. 1 entnommenen Werte des Faktors V , die zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante ausgewertet wurden.

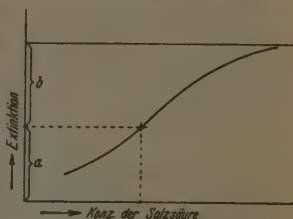


Abb. 3. Berechnung von:

$$V = \frac{[HNO_2]}{[NOCl]} = \frac{b}{a}$$

Tabelle 3.

Mole HCl/l	4·00	5·00	6·00	7·00
Mole HNO_2/l	Faktor V			
0·00500	$\frac{64}{6}$	$\frac{50·5}{19·5}$	$\frac{29}{41}$	$\frac{12·5}{57·5}$
0·0100	$\frac{129·5}{12·5}$	$\frac{102}{40}$	$\frac{59}{83}$	$\frac{27}{115}$
0·0150	$\frac{190}{20}$	$\frac{151}{59}$	$\frac{84}{128}$	$\frac{35}{175}$
0·0200	$\frac{252}{26}$	$\frac{198}{80}$	$\frac{110}{168}$	$\frac{53}{225}$
0·0250	$\frac{312·5}{32·5}$	$\frac{245}{100}$	$\frac{137}{208}$	$\frac{69}{276}$
0·0300	$\frac{380}{40}$	$\frac{300}{120}$	$\frac{170}{250}$	$\frac{80}{340}$

In Tabelle 4 sind die den Salzsäurekonzentrationen zugeordneten Faktoren A für 25° C

$$A = \frac{a_{HCl}}{a_{H_2O}} = \frac{(m_{HCl} \cdot \gamma_{HCl})^2}{a_{H_2O}}$$

angegeben.

Tabelle 4.

Mole HCl pro Liter Lösung n	Mole HCl ¹⁾ pro 1000 g H_2O m	Aktivitäts- koeffizient der Salzsäure γ	Aktivität des Wassers a_1	Faktor A
4·00	4·348	1·96	0·781	9·301 · 10
5·00	5·558	2·83	0·702	3·525 · 10 ²
6·00	6·828	4·12	0·615	1·286 · 10 ³
7·00	8·160	6·20	0·527	4·857 · 10 ³

Aus den zugehörigen Werten von V und A kann nun die Gleichgewichtskonstante der Nitrosylchloridhydrolyse errechnet werden (Tabelle 5). Dabei variiert im Gleichgewichte die Konzentration der salpetrigen Säure 1:30, die des Nitrosylchlorids 1:56, die Aktivität der Salzsäure 1:35 und die des Wassers 1:1·5.

Tabelle 5.

Mole HCl/l	4·00	5·00	6·00	7·00
Mole HNO_2/l	$K \cdot 10^{-3}$			
0·00500	0·99	0·91	0·91	1·06
0·0100	0·96	0·90	0·92	1·14
0·0150	0·88	0·90	0·86	0·97
0·0200	0·90	0·87	0·84	1·14
0·0250	0·89	0·86	0·85	1·21
0·0300	0·88	0·88	0·88	1·14

Eine hinreichend genaue Festlegung des Zahlenwertes der Gleichgewichtskonstante ist nur innerhalb des Konzentrationsbereiches von

¹⁾ Die Aktivitäten von Salzsäure und Wasser beziehen sich in der Literatur auf Mole pro 1000 g Wasser, daher wurden die Salzsäurekonzentrationen in Molalitäten umgerechnet. Da die Dichten der Versuchslösungen bis in die 3. Dezimale mit den von SASLAWSKY und STANDEL angegebenen Dichten wässriger Salzsäurelösungen gleicher Salzsäurekonzentration übereinstimmen, werden die Umrechnungen mit Hilfe der von diesen Forschern angegebenen Werte vorgenommen. (J. J. SASLAWSKY und E. G. STANDEL, Z. anorg. allg. Chem. 186 (1930) 172.) Für die Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure und für die Aktivität des Wassers wurden die Daten M. RANDALLS und L. E. YOUNGS verwendet. M. RANDALL und L. E. YOUNG, J. Amer. chem. Soc. 50 (1928) 989.

4 bis 7 norm. Salzsäure möglich, wo die Konzentrationen der salpetrigen Säure und des Nitrosylchlorids kommensurabel sind (siehe Abb. 1). Unter 4 norm. Salzsäure ist die Nitrosylchloridkonzentration zu klein, um bei den verwendeten Küvettenlängen durch Photometrierung genau genug bestimmbar zu sein. Oberhalb etwa 7 norm. Salzsäure ist die Bestimmung der Salpetrigsäurekonzentration aus der Differenz zweier großen Zahlen: $[NOCl]_{\max} - [NOCl]$ zu ungenau. Die bei 7 norm. Salzsäure errechneten höheren Werte der Gleichgewichtskonstante können damit erklärt werden, daß bei der Umfüllung der Untersuchungslösung aus dem Meßkolben in die Küvette Nitrosylchlorid aus der Lösung in den Gasraum entweichen konnte. Der Verlust an Nitrosylchlorid ist bei konzentrierteren Nitrosylchloridlösungen, dementsprechend auch bei konzentrierteren Salzsäurelösungen, naturgemäß größer als bei verdünnteren. Daß bei hohen Salzsäurekonzentrationen der Verlust an Nitrosylchlorid den Wert der Gleichgewichtskonstante besonders fälscht, hat seine Ursache darin, daß die Salpetrigsäurekonzentration, berechnet aus der Differenz der beiden großen Zahlen: $[NOCl]_{\max} - [NOCl]$, wegen der zu niedrigen Konzentration $[NOCl]$ um ein Beträchtliches zu hoch ausfällt.

Um den wahrscheinlich richtigsten Wert der Konstante zu erhalten, sind jene Versuchsergebnisse auszuwerten, bei denen der Faktor V ungefähr 1 ist, denn dann ist V gegen Unsicherheiten des Zählers oder Nenners am unempfindlichsten. Aus Abb. 1 ersieht man, daß dies für alle Kurven zwischen 5 und 6 Molen Salzsäure pro Liter der Fall ist. Für diese Versuche errechnet sich die Gleichgewichtskonstante zu:

$$K = (0.88 + 0.04) \cdot 10^3 \dots 25^\circ \text{C}$$

und die Änderung der freien Enthalpie der Nitrosylchloridhydrolyse bei 25°C zu:

$$\Delta G = -4019 \text{ cal} \dots 25^\circ \text{C}.$$

Tabelle 6.

(HNO_2)	(HCl)	$(NaCl)$	Schicht- dicke s	Durch- lässigkeit	Extinktion E	Spezifische Extinktion $\cdot 10^3$
Mole pro Liter			cm	D		$E/s \cdot 10^3$
0.0300	3.03	0.78	4.999	0.8064	0.0935	18.7
0.0200	3.03	0.78	15.03	0.6381	0.1951	13.0
0.0200	2.27	1.54	15.03	0.7243	0.1401	9.4
0.0200	0.756	3.08	15.03	0.9175	0.0374	2.5
0.0300	2.27	1.54	15.03	0.6182	0.2089	13.9

Einige Versuche wurden auch mit Salzsäure-Natriumchlorid-lösungen durchgeführt, soweit für dieselben der mittlere Aktivitätskoeffizient der Salzsäure bei 25° C bekannt ist¹⁾. Die spezifischen Extinktionen für diese Versuche finden sich in vorstehender Zusammenstellung (Tabelle 6).

Die Werte von $V = \frac{[HNO_2]}{[NOCl]}$ sind für die entsprechenden spezifischen Extinktionen so wie bei den anderen Versuchen aus der Abb. 1 zu entnehmen und sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.

Mole pro Liter			V
(HNO ₂)	(HCl)	(NaCl)	
0·0200	0·756	3·08	$\frac{275·5}{2·5}$
	2·27	1·54	$\frac{268·6}{9·4}$
	3·03	0·78	$\frac{265}{13}$
0·0300	2·27	1·54	$\frac{406·1}{13·9}$
	3·03	0·78	$\frac{401·3}{18·7}$

Aus der Tabelle 8 sind die mittleren Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure in den betreffenden wässrigen Salzsäure-Natriumchlorid-lösungen bei 25° C zu entnehmen.

Tabelle 8.

Mole pro Liter Lösung		Mole pro 1000 g H ₂ O		γ_{HCl}
HCl	NaCl	HCl	NaCl	
0·756	3·08	0·821	3·345	1·489
2·272	1·54	2·458	1·668	1·650
3·030	0·78	3·280	0·845	1·745

Mit ihrer Hilfe werden die Werte des Quotienten

$$A = \frac{a_{HCl}}{a_{H_2O}} = \frac{\gamma_{HCl} \cdot m_+ \cdot m_-^2}{a_{H_2O}}$$

errechnet (Tabelle 9).

¹⁾ M. DUBOUX und J. ROCHAT, Helv. chim. Acta 22 (1939) 161.

²⁾ m_+ Molarität des Wasserstoffs. m_- Molarität des Chlorions.

Tabelle 9.

Mole pro 1000 g H_2O		Molarität von		Aktivitäts- koeffizient von HCl γ_{HCl}	Aktivität des Wassers ¹⁾ a_{H_2O}	A
HCl	$NaCl$	H^+ -Ion	Cl^- -Ion			
0·821	3·345	0·821	4·166	1·489	0·844	8·99
2·458	1·668	2·458	4·126	1·650	0·819	33·61
3·280	0·845	3·280	4·125	1·745	0·807	51·02

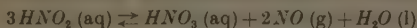
Wie aus der Tabelle 7 zu ersehen ist, weichen die V -Werte für die Salzsäure-Kochsalzlösungen, deren thermodynamische Daten zur Verfügung stehen, von 1 sehr stark ab, so daß keine große Genauigkeit der so ermittelten Gleichgewichtskonstante zu erwarten ist. Nichtsdestoweniger zeigt die Tabelle 10 befriedigende Übereinstimmung derselben mit dem genau ermittelten Wert in salzsauren Lösungen:

$$K = (0·88 \pm 0·04) \cdot 10^3 \dots 25^\circ C.$$

Tabelle 10.

Mole pro Liter			$K \cdot 10^{-3}$
(HNO_3)	(HCl)	$(NaCl)$	
0·0200	0·756	3·08	0·99
	2·27	1·54	0·97
	3·03	0·78	1·04
0·0300	2·27	1·54	0·98
	3·03	0·78	1·10

Unter Heranziehung des Gleichgewichtes der Reaktion:



— für das nach den Untersuchungen von E. ABEL und H. SCHMID²⁾ sich die thermodynamische Gleichgewichtskonstante auf kinetischem Wege zu

$$K_1 = \frac{a_{HNO_3} \cdot a_{NO}^2 \cdot a_{H_2O}}{a_{HNO_2}^3} = 29 \cdot 3^3) \dots 25^\circ C$$

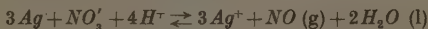
¹⁾ Die Aktivität des Wassers a_{H_2O} wurde der einer reinen wässrigen Salzsäurelösung mit gleichem Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure gleichgesetzt.

²⁾ E. ABEL und H. SCHMID, Z. physik. Chem. **136** (1928) 430. ³⁾ Als Quotient der Geschwindigkeitskoeffizienten der Links-Rechtsreaktion $k_1 = 46·8 \dots 25^\circ C$ und der Rechts-Linksreaktion $k_2 = 1·6 \dots 25^\circ C$ berechnet. Die Geschwindigkeitskonstante bei $25^\circ C$ $k_1 = 46·8$ ergibt sich aus dem bei $24·9^\circ C$ ermittelten Koeffizienten 46 und dem Temperaturkoeffizienten dieser Geschwindigkeitskonstante. E. ABEL, H. SCHMID und E. RÖMER, Z. physik. Chem. (A) **148** (1930) 343.

und die Änderung der freien Enthalpie zu

$$\Delta G_1 = -2002 \text{ cal} \dots 25^\circ \text{ C}$$

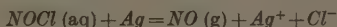
errechnet — und des von E. ABEL, H. SCHMID und W. SIMON¹⁾ ermittelten Gleichgewichts der Reaktion:



$$K_2 = 4 \cdot 8 \cdot 10^7 \dots\dots\dots 25^\circ \text{ C}$$

$$\Delta G_2 = -10484 \text{ cal} \dots 25^\circ \text{ C}$$

ergibt sich für den Umsatz:



die Änderung der freien Enthalpie bei 25° C zu

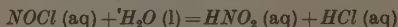
$$\Delta G_3 = -8181 \text{ cal.}$$

Wird die freie Bildungsenthalpie des Stickoxydgases $+20650^2)^3)$, die des Silberions $+18520 \text{ cal}^4)^3)$ und die des Chlorions $-31336 \text{ cal}^5)^3)$ gesetzt, so errechnet sich die freie Bildungsenthalpie wässerigen Nitrosylchlorids bei 25° C zu:

$$+16015 \text{ cal.}$$

Zusammenfassung.

Es wurde das Gleichgewicht der Reaktion:



auf photometrischem Wege ermittelt.

Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante wurde bei 25° C zu

$$K = \frac{a_{\text{HNO}_2} \cdot a_{\text{HCl}}}{a_{\text{NOCl}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = (0.88 \pm 0.04) \cdot 10^3,$$

die Änderung der freien Enthalpie der Reaktion zu

$$\Delta G = -4019 \text{ cal}$$

bestimmt.

Die freie Bildungsenthalpie wässerigen Nitrosylchlorids errechnet sich für 25° C zu

$$+16015 \text{ cal.}$$

¹⁾ E. ABEL, H. SCHMID und W. SIMON, Z. Elektrochem. und Angew. physik. Chem. **37** (1931) 629. ²⁾ W. F. GIAUQUE und J. O. CLAYTON, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 4875.

³⁾ Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, ROTH und SCHEEL, Physik.-chem. Tabellen, 3. Erg.-Bd. 3. Teil, Abschnitt ULICH. S. 2837 bis 2843. ⁴⁾ J. M. KOLTHOFF und W. BOSCH, J. physik. Chem. **36** (1932) 1702. ⁵⁾ F. D. ROSSINI,

Bur. Stand. J. Res. **9** (1932) 679.

Mischadsorption von Amylen und Äthylen an Aktivkohle.

Von

A. Magnus und A. Spalt.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 41.)

Es wurden die Einzeladsorptionen von Amylen bei 100° und von Äthylen bei 0° und bei 100° C an Aktivkohle gemessen, ferner die Mischadsorption beider Dämpfe bei 100°. Die Mischadsorption verläuft derart, daß das Amylen, unbehelligt durch die Gegenwart von Äthylen, die aktivsten Stellen blockiert.

In einer Arbeit, die der eine von uns mit F. TELLER¹⁾ zusammen veröffentlicht hat, waren für die Mischadsorption von Amylen und Äthylen an Aktivkohle ganz überraschende, theoretisch völlig unverständliche Ergebnisse gefunden worden. Deshalb wurde diese Frage von neuem aufgegriffen und eine Reihe von Messungen zunächst mit der schon früher verwandten, nur wenig veränderten Apparatur ausgeführt. Es zeigte sich bald, daß die zwei Glasventile, die dazu dienten, unter Zuhilfenahme einer einfachen Töpler-Pumpe das Gasgemisch in einem regelmäßigen Kreisstrom durch das Adsorbens zu leisten, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hatte, von dem stets etwas Hahnfett mitführenden Amylen schnell verschmutzt wurden und nicht mehr zuverlässig arbeiteten. Nur durch ein umständliches wechselweises Öffnen und Schließen der neben den Ventilen liegenden Hähne konnte das Gasgemisch in der alten Apparatur noch gezwungen werden, seinen Kreislauf auszuführen. Hierbei stellte sich ein Gleichgewicht ein, das einem durchaus normalen Verhalten des Gasgemisches zu entsprechen schien. Ein Bericht über diese Zahlenergebnisse soll hier nicht gegeben werden, weil die Arbeit anschließend mit einem in vielen Einzelheiten verbesserten Apparat neu aufgenommen wurde, der in Abb. 1 skizziert ist.

In *B* befand sich das Amylen, das durch die mit Quecksilber abschließbaren Glasfilter W_1 und W_2 eingelassen werden konnte. Das Äthylen wurde mit flüssiger Luft in F_1 kondensiert und dann

¹⁾ A. MAGNUS und F. TELLER, Z. Ver. dtsh. Ing. Beiheft Verfahrenstechnik, 1939, 1 bis 9.

im Hochvakuum nach F_2 destilliert. Es konnte durch den Zweiweghahn H_5 in den Apparat eingelassen werden. Der mit einem Normalschliff versehene andere Anschluß an H_5 diente dazu, einen der zur Volumeichung benötigten Ballons bekannten Volumens anzuschließen.

Den größten Teil des Apparatvolumens stellte der 2-l-Rundkolben K dar, der als Vorratsgefäß und gleichzeitig zum guten Durchmischen der zwei Dämpfe diente. Der gewöhnliche Dreiweghahn H_0 , von dem aus die Apparatur ausgepumpt werden konnte, vermittelte den Zugang zum Manometer M_1 , dessen Spiegelglasskala eine sehr

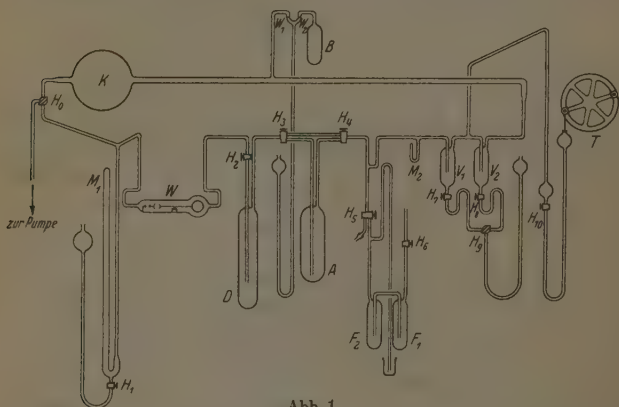


Abb. 1.

genaue Ablesung des Druckes erlaubte. Damit das Volumen bei wechselnden Drucken konstant blieb, wurde das Quecksilber im rechten Manometerschenkel mittels des Hahnes H_1 bei jeder Ablesung genau auf den Nullpunkt des unteren Skalenrandes eingestellt. Dies bot zugleich den Vorteil, daß das Glas an dieser Stelle klar blieb und nicht verschmutzt wurde, was stets eintrat, wenn Quecksilber längere Zeit mit Amylendampf in Berührung blieb. Die dickwandige Spiegelglasskala erlaubte eine parallaxenfreie Druckablesung auf 0,1 mm.

An das Manometer schloß sich nach rechts die elektromagnetische Gasdichtewaage aus Quarzglas an, deren Nullstellung, wie üblich, im Hochvakuum durch einen kleinen Stahlmagneten eingestellt wurde. Der bei irgendeiner Gasdichte zum Wiedereinstellen auf Null erforder-

liche Kompensationsstrom floß durch einen festen Konstantanwiderstand von etwa 0.5 Ohm, an dessen Enden durch zwei angelötete Drähte die Spannung abgenommen und mit einem Dießelhorst-Kompensator gemessen wurde. Die Ablesegenauigkeit der Spannung war viel größer als die Einstellgenauigkeit der Waage verlangte.

Die zwischen den Hähnen H_2 und H_3 eingeschlossene Falle D diente zum Kondensieren der in der Apparatur befindlichen Dämpfe mittels flüssiger Luft, wenn dies erforderlich war.

H_3 und H_4 waren Zweiweghähne, die erlaubten, den Gasstrom nach Belieben durch das mit 18.4 g Aktivkohle N der Carbo-Norit-Union gefüllte Adsorptionsgefäß A hindurch oder daran vorbei zu leiten.

Das abgekürzte Manometer M_2 erlaubte eine Kontrolle, ob in der Apparatur nach dem Abspumpen Hochvakuum herrschte, ohne die etwas umständliche Benutzung des Manometers M_1 .

Die beiden Quecksilberventile V_1 und V_2 enthielten in ihrer Mitte bis an die Oberfläche reichende weite Kapillaren. Sie erlaubten, wenn das Quecksilber durch H_7 und H_8 soweit hochgelassen war, daß die Kapillarenden gerade eintauchten, ein Strömen des Gases nur nach unten. Sobald also die Töpler-Pumpe T nach Öffnen des Hahnes H_{10} in Gang gesetzt war, wurde der Gasinhalt in dem Sinne in Bewegung gesetzt, daß er von K durch den unteren Teil der Apparatur und die Ventile wieder zurückfloß. Zur Druckablesung wurde das Quecksilber in den Ventilen unter die Kapillarenden gesenkt und im großen Manometer auf die Nullmarke eingestellt. Auch in der Töpler-Pumpe wurde es auf eine gegebene Marke eingestellt.

Die Zahl der Hähne, durch die das Dampfgemisch im Kreisstrom hindurchgeführt wird, ist bei dieser Apparatur im Gegensatz zu der früher verwandten auf die Mindestzahl von 4 herabgesetzt worden. Das war deswegen nötig, weil das Amylen sich in dem Hahnfett löst und beim Abspumpen zwar wieder entweicht, aber wie erwähnt, auch das Hahnfett zum Teil mit sich führt. Zwar war ein Nichtarbeiten der Ventile nicht mehr zu befürchten, aber ein Ausbreiten des Hahnfettes konnte durch Absorption der Dämpfe auch die Druckablesung etwas beeinflussen und kleine Fehler verursachen.

Den eigentlichen Messungen gingen die üblichen Eichungen voraus. In erster Linie wurden die Volumina der einzelnen Teile des Apparats genau bestimmt, indem wieder von einem genau bekannten, durch eine gewogene Wassermenge ausgemessenen Volumen aus-

gegangen wurde. Dazu dienten ein kleinerer Kolben von 357.2 cm^3 Inhalt und ein größerer von 2206 cm^3 Inhalt, die an den Schliff am Hahne H_5 angeschlossen und ausgepumpt werden konnten. Dann wurde die ganze Apparatur mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt und die Druckabnahme gemessen, wenn die Verbindung mit dem Vergleichskolben hergestellt war. Auch die Volumina der Einzelteile des Apparates konnten in ähnlicher Weise ermittelt werden. Ein Eingehen hierauf erübrigt sich. Als Gesamtvolumen der Ringleitung ohne Adsorptionsgefäß wurden 2324 cm^3 gefunden; der von 18.4 g Kohle nicht erfüllte Raum des Adsorptionsgefäßes faßte 96 cm^3 .

Die Empfindlichkeit der Gasdichtewaage wurde durch Messung der Spannungsdifferenz E am Vorschaltwiderstand in dem den Auftrieb der Gasdichtewaage magnetisch kompensierenden Stromkreis für die reinen Gase bei dem Drucke p und der absoluten Temperatur T ermittelt. Der Ausdruck:

$$k = \frac{ET}{p}$$

sollte für ein Gas konstant und für verschiedene Gase in erster Näherung proportional dem Molekulargewicht sein. Zur Erzielung größerer Genauigkeit wurden aber stets beide reinen Gase gemessen und das Molekulargewicht des Gemisches durch lineare Interpolation von k aus den beobachteten Werten von E , T und p ermittelt. Die so gefundenen Werte von k geben das Mischungsverhältnis im allgemeinen befriedigend, wenn auch nicht sehr genau wieder. Da es sich um Dämpfe handelt, von denen besonders das Amylen durchaus nicht als ideales Gas anzusprechen ist, kann man eine größere Genauigkeit auch gar nicht erwarten.

Den Mischadsorptionsversuchen gingen Messungen mit den reinen Einzelgasen voraus. Für Äthylen wurden die zwei Isothermen bei 0° und 100° C aufgenommen, für Amylen nur die 100° -Isotherme, weil bei 0° unter den gegebenen Versuchsbedingungen sich ein verschwindend kleiner, nicht mehr meßbarer Gleichgewichtsdruck einstellte. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengestellt.

Will man versuchen, die gefundenen Werte der adsorbierten Gasmenge A als Funktion des Druckes p durch eine der üblichen Adsorptionsformeln darzustellen, so stößt man auf Schwierigkeiten. Verwendet man z. B. die Formel von FREUNDLICH:

$$A = kp^{1/n},$$

so müßte, da

$$\log A = \log k + 1/n \log p$$

ist, $\log A$ eine lineare Funktion von $\log p$ sein. In einem nicht zu weiten Meßgebiet ist diese Bedingung zwar recht gut erfüllt; die Formel versagt aber, wenn man ein größeres Meßgebiet betrachtet, in dem Sinne, daß bei steigenden Drucken die berechneten Werte der adsorbierten Gasmenge A zu groß gefunden werden. Dies ist ja auch deshalb zu erwarten, weil die Formel von FREUNDLICH bei steigendem Drucke p keine Annäherung von A an einen endlichen Grenzwert liefert, wie es die modernen Anschauungen verlangen.

Viel schlechter stimmt die Formel von LANGMUIR

$$A = A_{\infty} \frac{kp}{1 + kp},$$

die sich auch in der Weise schreiben läßt:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} \left(1 + \frac{1}{k} \frac{1}{p} \right).$$

Hier sollte also $1/A$ eine lineare Funktion von $1/p$ sein und A mit wachsendem Drucke p dem Grenzwert A_{∞} zustreben. Trägt man aber $1/A$ als Ordinate und $1/p$ als Abszisse auf, so findet man stets eine stark gekrümmte Kurve, die sich jedoch im Gebiete nicht zu kleiner Drucke durch Zusatz eines quadratischen Gliedes von $1/p$, wie es den Anschein hat, gut darstellen läßt, also in der Form:

$$\frac{1}{A} = a + \frac{b}{p} - \frac{c}{p^2}.$$

Hierin gibt $a = 1/A_{\infty}$ den reziproken Grenzwert von A für hohen Druck an. Für niedrige Drucke muß diese Formel versagen, weil das zusätzliche negative Glied mit sinkendem Druck gleich und dann schließlich größer wird als die Summe der positiven Glieder, so daß A zunächst nach $+\infty$ steigen und dann nach $-\infty$ springen müßte, um schließlich mit $p=0$ den Wert Null zu erreichen. Die Formel ist also nur in dem Gebiete brauchbar, in dem das negative Glied eine verhältnismäßig kleine Korrektur darstellt, für Äthylen bei 100° für $p > 300$ mm Hg.

In Tabelle 1 sind unter $A_{\text{ber.}}$ die Werte angegeben, die sich aus der Gleichung:

$$\frac{1}{A} = 0.0202 + \frac{27.55}{p} - \frac{1200}{p^2}$$

mit $A_{\infty} = \frac{1}{0.0202} = 49.5$ mMole Äthylen adsorbiert an 18.4 g Aktivkohle berechnen lassen. In den zwei anderen Tabellen sind die Gleichgewichtsdrucke zu klein, als daß sich eine passende Näherungsformel

hätte aufstellen lassen. Immerhin erkennt man eine interessante Unstimmigkeit insofern, als die bei 0° adsorbierten Äthylenmengen den oben angegebenen Grenzwert von 49·5 mMolen schon bei 285 mm Gleichgewichtsdruck nicht unbeträchtlich übersteigen. Dasselbe gilt für Amylen bei 100° . Davon wird weiter unten noch die Rede sein.

In Tabelle 1 umfaßt der Gültigkeitsbereich der Formel, wie erwähnt, nur das Gebiet von 300 mm aufwärts, also von rund 300 mm Spielraum. Hier stimmen die beobachteten mit den berechneten Zahlen vorzüglich überein. Immerhin ist das Gebiet zu eng, als daß eine zuverlässige Extrapolation auf A_∞ daraus zulässig wäre. Doch wird im folgenden gezeigt werden, daß sich der Gültigkeitsbereich der Formel bis 1300 mm hat nachweisen lassen.

Für die Mischadsorptionen bei 100° wurden zwei Versuchsserien durchgeführt, bei denen für das Amylen einmal 100 mm und einmal 150 mm als Ausgangsdrucke gewählt wurden, während Äthylen in wechselnden Mengen zugesetzt wurde. Es zeigte sich, daß das Gasgemisch nach der Adsorption nur sehr wenig Amylen enthielt. Mit der Gasdichtewaage konnte diese geringe Menge nicht ganz genau bestimmt werden. Doch führten die gefundenen Zahlen, die einmal

Tabelle 1.

C_2H_4 bei $100^\circ C.$		
p	$A_{\text{beob.}}$	$A_{\text{ber.}}$
34·6	1·92	
69·6	3·36	
108·1	4·76	5·80
149·9	6·11	6·64
225·9	8·30	8·43
307·9	10·30	10·31
389·8	12·16	12·05
428·1	12·78	12·82
475·0	13·80	13·73
477·0	13·71	13·76
510·8	14·39	14·38
557·2	15·19	15·20
560·9	15·24	15·27
607·3	16·00	16·05
608·6	16·34	16·08

Tabelle 2.

C_2H_4 bei $0^\circ C.$	
p	$A_{\text{beob.}}$
4·2	5·89
4·8	6·37
12·0	10·88
24·0	15·76
40·3	20·44
76·1	28·18
120·8	35·01
169·9	41·01
192·9	43·13
226·2	46·53
229·5	46·29
249·5	48·30
285·3	51·23
287·5	50·94
316·8	53·68
320·8	54·07
436·9	61·29
630·1	70·65

Tabelle 3.

C_5H_{10} bei $100^\circ C.$	
p	$A_{\text{beob.}}$
0·43	6·66
0·53	7·37
0·69	8·63
1·69	12·53
1·79	12·79
4·90	18·81
7·38	22·37
7·94	22·64
9·2	24·24
16·8	29·39
18·3	29·44
26·8	33·96
27·0	34·21
35·0	37·09
57·5	43·47
102·6	50·54
227·9	61·05

etwas mehr, einmal etwas weniger Amylen ergaben als die an sich sehr kleine Menge nach der Adsorption von reinem Amylen gleichen Ausgangsdruckes zu dem ziemlich sicheren Ergebnis, daß die Adsorption des Amylens durch die Gegenwart von Äthylen überhaupt nicht beeinflußt wird, daß es also in genau demselben Betrage aus dem Gemisch wie aus dem reinen Dampfe adsorbiert wird. Man muß daher annehmen, daß das Amylen die stärksten aktiven Stellen besetzt und für das Äthylen nur die schwächeren Stellen übrig läßt. Wenn das aber der Fall ist, dann würden, falls die aktivsten Stellen von Äthylen statt von Amylen besetzt wären, diese einen verhältnismäßig hohen Gleichgewichtsdruck bedingen. Während z. B. 100 mm Ausgangsdruck des Amylens zu einem Gleichgewichtsdruck von knapp 2 mm führten, wobei 12,47 mMole adsorbiert wurden und nur 0,23 mMole im Gasraum zurückblieben, würde der Gleichgewichtsdruck nach der Adsorption von 12,47 mMolen Äthylen 411 mm betragen. Bestände also die gesamte adsorbierte Gasmenge nur aus Äthylen statt dem Gemisch, so müßte der Gleichgewichtsdruck aus diesen 411 mm zuzüglich dem beobachteten Äthylendruck, das ist der Gesamtdruck vermindert um 2 mm für das im Gasraum verbliebene Amylen bestehen. In dem genannten Versuch war der Gleichgewichtsdruck 344 mm, auf Äthylen kommen davon also 342 mm. Würde das Amylen durch Äthylen ersetzt, so müßte der Gleichgewichtsdruck also $342 + 411 = 753$ mm betragen. Diesem Drucke entspräche nach der Extrapolationsformel eine adsorbierte Äthylenmenge von 18,29 mMolen, während an Amylen und Äthylen zusammen 18,23 mMole experimentell gefunden wurden. Hierdurch dürfte sowohl die Gültigkeit der Extrapolationsformel nach hohen Drucken hin als bestätigt gelten als auch die Annahme, daß das Amylen aus dem Gemisch ebenso adsorbiert wird wie aus dem reinen Dampfe.

Die Ergebnisse der Mischadsorptionen sind in Tabelle 4 in allen Einzelheiten angegeben. Unter $A_{Am.}$ ist die adsorbierte Amylenmenge als Differenz der verwandten Ausgangsmenge und des im Gasraume verbleibenden kleinen Restes verzeichnet. Unter $A_{beob.}$ stehen die insgesamt adsorbierten Mengen des Gemisches, wie sie sich aus dem Versuch ergeben. Unter $p_{Gl.}$ folgt der gemessene Gleichgewichtsdruck, der um den kleinen Amylendruck vermindert den unter $p_{Äth.}$ verzeichneten Partialdruck des Äthylens im Gasraum nach der Adsorption ergibt. Die folgende Spalte enthält unter $p_{aq.}$ den Gleichgewichtsdruck, den die adsorbierte Amylenmenge ergäbe, wenn statt ihrer

Äthylen in gleichem Betrage adsorbiert wäre. Unter $p_{\text{ges.}}$ steht die Summe der zwei letzten Spalten, die benutzt wird, um mittels der Extrapolationsformel die diesem Gesamtdrucke entsprechende Äthylenmenge zu berechnen, die unter $A_{\text{ber.}}$ verzeichnet ist und nach der Theorie mit $A_{\text{beob.}}$ gleich sein soll. Die Übereinstimmung ist besonders im Gebiete der größten Drucke sehr gut.

Tabelle 4.

$A_{\text{Am.}}$	$A_{\text{beob.}}$	$p_{\text{Ol.}}$	$p_{\text{Äth.}}$	$p_{\text{Äq.}}$	$p_{\text{ges.}}$	$A_{\text{ber.}}$
12°78—0°23=12°55	16°84	258	256	415	671	17°07
12°70—0°23=12°47	18°23	344	342	411	753	18°29
12°56—0°21=12°35	18°49	344	342	404	746	18°19
12°69—0°23=12°46	18°55	388	386	410	796	18°90
12°72—0°23=12°49	19°20	430	428	411	839	19°48
12°67—0°23=12°44	20°07	517	515	409	924	20°57
12°76—0°23=12°53	21°15	560	558	414	972	21°15
19°11—0°65=18°46	21°86	267	262	766	1028	21°81
19°19—0°65=18°54	22°50	324	319	770	1089	22°48
19°16—0°65=18°51	22°79	352	347	766	1113	22°74
19°16—0°65=18°51	23°78	447	442	769	1211	23°74
19°11—0°65=18°46	24°71	532	527	766	1293	24°52

Es lag nahe, das gleiche Verfahren auch an einer anderen Isotherme zu versuchen. Deswegen wurden auch Mischadsorptionen bei 0° C ausgeführt. Man durfte annehmen, daß das Amylen bei 0° praktisch vollständig adsorbiert wird und der verbleibende Gleichgewichtsdruck ganz dem Äthylen zuzuschreiben sei. Leider konnten nur drei Messungen mit einem Amylenausgangsdruck von 150 mm ausgeführt werden, weil bei Ausbruch des Krieges die Arbeit plötzlich abgebrochen werden mußte. Die Ergebnisse sind anders als bei 100° insofern, als die berechnete adsorbierte Menge um etwa 4 mMole größer als die beobachtete gefunden wird. Es sieht also so aus, als ob das bei 0° adsorbierte Amylen einer um etwa 25 % größeren Äthylenmenge äquivalent ist.

Nun war oben schon als auffällig vermerkt worden, daß die adsorbierten Mengen von Äthylen bei 0° und von Amylen sogar bei 100° den durch die Extrapolationsformel gegebenen Grenzwert schon bei mäßigen Gleichgewichtsdrucken weit überschreiten, ohne daß auch nur eine Andeutung eines Grenzwertes zu erkennen wäre. Das spricht dafür, daß die Adsorption in diesen Fällen von einer Kapillarkondensation begleitet wird. Denn eine Überschlagsrechnung unter Be-

nutzung des Grenzwertes der Extrapolationsformel zeigt, daß in der verwandten Kohle auf etwa je 30 C-Atome schon je eine aktive Stelle kommt, eine Zahl, die kaum mehr weit zu übertreffen sein dürfte. Es ist daher kaum zweifelhaft, daß auch die Mischadsorption unter dem Einfluß der Kapillarkondensation Anomalien zeigen muß, die aber nur auf Grund weiter ausgedehnter Versuche klar erkannt werden könnten.

Die Ausführung der Arbeit ist durch Gewährung eines Stipendiums an die eine von uns seitens der Deutschen Forschungsgemeinschaft und durch Überlassung von Mitteln zum Bau der Apparatur durch den Verein Deutscher Ingenieure ermöglicht worden. Wir sprechen hierfür unsern besten Dank aus.

Anwendung der *p*-Wasserstoffmethode auf einige organische Konstitutionsfragen. I.

Von

Georg-Maria Schwab und Elly Schwab-Agallidis.

(Eingegangen am 10. 5. 41.)

Es wird die Umwandlung des *p*-Wasserstoffes durch Protoporphyrin, Monobrombenzanthron und ihre Lösungsmittel gemessen.

Es ergibt sich, daß Protoporphyrin nicht einwirkt, daß also an seinem Zustand keine diradikalischen Formen beteiligt sind.

Ebenso ist Monobrombenzanthron kein Monoradikal; da es eine ungerade Elektronenzahl besitzt, müssen zwei Molekeln untereinander ihren Elektronenspin absättigen.

Diese Ergebnisse gehen über die Folgerungen aus dem Diamagnetismus beider Verbindungen insofern hinaus, als beim Porphyrin auch diradikalische Formeln mit innerer Spinkompensation ausgeschlossen werden und beim Monobrombenzanthron die assoziative Absättigung auch für den gelösten Zustand gilt.

Wasser und Nitrobenzol wandeln mit der Geschwindigkeit um, die theoretisch auf Grund der in den Molekeln auftretenden Kernmomente zu erwarten ist. Natronlauge wandelt etwas langsamer um als Wasser, vermutlich wegen der Beanspruchung der Wassermolekeln durch die Ionen.

Einleitung.

In einer Reihe früherer Arbeiten¹⁾ ist gezeigt worden, daß die Umwandlung von *p*-Wasserstoff durch organische Substanzen ein Test auf deren Radikalcharakter ist, der unter Umständen weitergehende Aussagen ermöglicht, als die Messung der magnetischen Suszeptibilität. Das ist besonders dann der Fall, wenn bei Biradikalen die Frage nach der Spinkopplung der beiden Radikalstellen auftritt. In der vorliegenden Arbeit, dem Altmeister der Reaktionskinetik gewidmet, soll diese Methode angewandter Reaktionskinetik für zwei Fragen der organischen Chemie benutzt werden.

Die Anordnung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome im Gerüst der Porphyrine ist in den klassischen Arbeiten HANS FISCHERS ent-

¹⁾ V. Mitteilung „Über die Einwirkung freier Radikale auf *p*-Wasserstoff. I: Z. physik. Chem. (B) 41 (1938) 59. II: Ber. dtsch. chem. Ges. 73 (1940) 95. III: Ber. dtsch. chem. Ges. 73 (1940) 279. IV: Naturwiss. 28 (1940) 412.

sprechend Formel (1) festgelegt worden, die hier in rein topographischem Sinne ohne Rücksicht auf die Bindungsverhältnisse wiedergegeben sei. Es sei also hier nicht zu der Kontroverse zwischen CLAR und HAUROWITZ¹⁾ einerseits und STERN²⁾ andererseits Stellung genommen, ob in diesem Gerüst 10 oder 11 konjugierte Doppelbindungen unterzubringen sind. Wesentlich ist für uns folgendes: Ausgehend von allgemeineren Anschauungen von CLAR³⁾ über den Diylcharakter von Polyaromaten haben CLAR und HAUROWITZ (loc. cit.) auf Grund spektroskopischer Befunde und des aromatischen Verhaltens der Porphyrine eine diradikalische Formel vorgeschlagen, in der zwei diagonal gegenüberstehende Stickstoffatome Radikalstellen, d. h. ungepaarte Valenzelektronen tragen. Nun fanden aber HAUROWITZ und KITTEL⁴⁾, daß die Porphyrine (im Gegensatz zu den eisenhaltigen Häminen) diamagnetisch sind. Dies ist mit der HAUROWITZ-CLARSchen Formel entweder so vereinbar, daß die Spinkomponenten der beiden Radikalstellen sich gegenseitig magnetisch kompensieren (HAUROWITZ und KITTEL, loc. cit.) oder aber so, daß (HAUROWITZ)⁵⁾ die diradikalischen Grenzformen im mesomeren Gesamtzustand statistisch benachteiligt sind gegenüber zwitterionischen Formen, in denen die beiden einsamen Elektronen sich gemeinsam bei einem der Stickstoffatome oder zwischen ihnen aufhalten. Chemisch ist keine Entscheidung zu treffen, da nach bekannten Anschauungen von EISTERT chemische Reaktionen auf jeden der mesomeren Grenzzustände, auch bei verschwindender Beteiligung desselben am Gesamtzustand, ansprechen können. Immerhin spricht die geringe Sauerstoffempfindlichkeit gegen Radikalformeln, da bisher alle echten Biradikale Sauerstoff rasch aufnehmen (ein Satz, der nicht umkehrbar ist!). Hier greift die *p*-Wasserstoffmethode ergänzend ein: wir haben zeigen können, daß magnetische Spinkompensation zweier Radikalstellen nicht auch Kompensation ihres chemischen Radikalcharakters und damit ihrer Fähigkeit zur physikalischen *p*-Wasserstoffumwandlung zu bedeuten braucht. Eine nicht allzu geringe Beteiligung der Biradikalformel am Gesamtzustand müßte sich also trotz des Diamagnetismus durch diese Methode andeuten.

1) E. CLAR und F. HAUROWITZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **66** (1933) 331. F. HAUROWITZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **71** (1938) 1404. 2) A. STERN, Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 405.

3) E. CLAR, Ber. dtsh. chem. Ges. **65** (1932) 503.

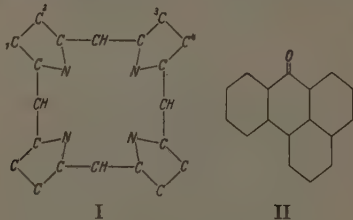
4) F. HAUROWITZ und H. KITTEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **66** (1933) 1046.

5) F. HAUROWITZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **71** (1938) 1404.

Wir sind daher gern auf die Anregung von Herrn HAUROWITZ eingegangen, ein von ihm dargestelltes und uns freundlichst überlassenes Protoporphyrinpräparat in dieser Richtung zu untersuchen.

Die zweite bearbeitete Frage betrifft das von BRASS und CLAR¹⁾ aufgefundene Monobromid des in Formel II wiedergegebenen Benzanthrons. Da es einfach durch Addition eines Atoms Brom an das valenzgesättigte Benzanthron entsteht, hat es jedenfalls eine ungerade Elektronenzahl und muß, unabhängig von allen Annahmen über die Konstitution, Radikalcharakter haben. Nach CLAR²⁾ würde es sich z. B. um ein einseitig abgesättigtes diradikalisches Benzanthron handeln. Von MÜLLER und WIESEMANN³⁾ ist die Verbindung im kristallisierten Zustand magnetisch untersucht worden und hat sich als diamagnetisch erwiesen. Zur Erklärung muß eine — im festen Zustand auch plausible — Spinabsättigung zwischen Nachbarmolekeln angenommen werden, was im Grunde auf Verdopplung der Formel hinauskommt.

Die Frage war nun, ob nicht, ähnlich wie bei dem im festen Zustand ebenfalls diamagnetischen Hexaphenyläthan, in verdünnter Lösung der dissoziierte Radikalzustand doch zu einem Bruchteil beständig ist.



Versuchsteil.

Vorbereitung und Analyse der Materialien.

Das Protoporphyrin war von HAUROWITZ aus Rinderblut dargestellt worden und enthielt nur 0.03% mit Salzsäure und durch Umfällen nicht entfernbaren Eisens, was 0.25% Hämin entspricht,

¹⁾ K. BRASS und E. CLAR, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 690. ²⁾ E. CLAR, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 503. ³⁾ E. MÜLLER und W. WIESEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 2173.

einer Menge, deren Paramagnetismus für unsere Messungen keine Rolle mehr spielt. Da gewöhnliche Lösungsmittel Porphyrin nicht aufnehmen, mußten wir von der Tatsache Gebrauch machen, daß das Protoporphyrin neben den Methylgruppen in (1) und (4) der Formel I zwei Propionsäurereste in (2) und (3) und daher alkalilöslich ist. Es ist nicht anzunehmen, daß die Ionisierung dieser mit der übrigen Molekel nicht konjugierten Carboxylgruppen auf die Elektronenverteilung im Kern einwirkt.

Es wurden also $1.83 \text{ g} = 4.4 \text{ mMol}$ Porphyrin eingewogen, in 20 cm^3 0.277 norm. Natronlauge aufgelöst und mit 82 cm^3 Wasser in die Meßbirne gespült, dort abgeschmolzen und die Luft durch Wasserstoff ersetzt. Nach den Messungen wurde eine Analyse der Lösung nicht vorgenommen, da Verluste nicht zu erwarten waren.

Das Monobrombenzanthron wurde aus Brom und Benzanthron dargestellt. Das Benzanthron wurde durch Erhitzen von Anthrachinon mit Aluminium und Glycerin in Schwefelsäure¹⁾ gewonnen und schmolz bei 171° bis 172° . Es wurde nach der Vorschrift von BRASS und (CLAR²⁾ mit Brom umgesetzt:

$1.985 \text{ g} = 8.6 \text{ mMol}$ wurden in einen mit Rückflußkühler und Vakuumdestillationsvorlage versehenen Schliffkolben eingewogen und in Wasserstoffatmosphäre mit $3 \text{ cm}^3 \sim 120 \text{ mÄq.}$ Brom in 105 cm^3 Benzol versetzt, worauf ein roter Niederschlag ausfiel. Nach 1 Stunde wurden das Benzol und das überschüssige Brom abdestilliert, die Vorlage abgeschmolzen, der Rückstand mit Nitrobenzol, das von den Entdeckern als Lösungsmittel genannt wird, bis zur vollständigen Lösung erhitzt, der größte Teil der Lösung in die Meßbirne übergehebert und dort abgeschmolzen. Wir haben absichtlich nicht, wie z. B. MÜLLER und WIESEMANN³⁾, die Substanz in kristallisierter Form dargestellt und an die Luft gebracht, weil sie, wenn radikalartig, dabei Veränderungen erleiden könnte. Dafür mußten wir in Kauf nehmen, daß sie wegen einer endlichen Dissoziationsspannung im Vakuum Brom verliert.

1) O. BALLY und R. SCHOLL, z. B. Ber. dtsh. chem. Ges. **38** (1905) 194; D.R.P. 176018. Den Herren Dr. M. DEFFNER und Dipl.-Chem. CH. ROUPAKIOTIS danken wir für freundliche Hilfe. 2) K. BRASS und E. CLAR, Ber. dtsh. chem. Ges. **69** (1936) 690. 3) E. MÜLLER und W. WIESEMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **69** (1936) 2173.

Wir maßen deshalb nach der p -Wasserstoffmessung den Bromgehalt. Nach der Angabe von BRASS und CLAR (loc. cit.) reagiert die nitrobenzolinische Lösung glatt mit wässerigem Thiosulfat. Wir drückten sie also aus der Meßbirne unter Luftabschluß in eine gestellte Thiosulfatlösung hinein. Wir titrierten einige Tage laufend, bis die Umsetzung ganz beendet war. Wir fanden so 3.4 mMol als Monobromid, also nur einen Bruchteil der eingewogenen 8.6 mMol, während der Rest als beim Abdestillieren des Broms frei gewordenen Benzanthron vorlag. So sind wir sicher, daß nicht etwa die in anderen Fällen von ZINKE und PONGRATZ¹⁾ gefundenen höheren und paarigen Halogenide das Resultat verfälschen. Das Benzanthron selbst ist natürlich ohne Wirkung auf p -Wasserstoff.

Anordnung, Messung und Auswertung.

Die Apparatur war wieder die in den früheren Arbeiten benutzte und in der ersten beschriebene. Die Lösung der Substanz wird in einer durch ein BODENSTEIN-Ventil und eine Glasfeder mit der Meßapparatur verbundenen Schüttelbirne in einer Atmosphäre von p -Wasserstoff geschüttelt, nach gemessenen Zeiten werden Proben des Gases entnommen und ihre Wärmeleitfähigkeit nach der BONHOEFFER-HARTECKschen Methode mit der des ursprünglichen p -Wasserstoffes und des Gleichgewichtswasserstoffes verglichen.

Man erhält aus diesen Daten die Konzentration des in der Lösung wirklich vorhandenen Radikals folgendermaßen (loc. cit.): Drücken wir die Wärmeleitfähigkeitsunterschiede direkt als Unterschiede des Kompensationswiderstandes der Meßbrücke aus und bezeichnen mit Δw_0 den Unterschied zwischen dem angewandten p - und dem Gleichgewichtswasserstoff, mit Δw den zwischen der entnommenen Probe und dem Gleichgewichtswasserstoff, so gilt:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{\Delta w_0}{\Delta w}$$

Diese Umwandlungskonstante bezieht sich auf den gasförmigen Wasserstoff im Gleichgewicht mit der Lösung. Rechnen wir auf den mit dem Radikal zusammen gelösten Wasserstoff um und spalten die so erhaltene Konstante auf in die des Lösungsmittels b und das Produkt aus Konzentration c und Umwandlungskonstante \bar{b} des Radikals, so erhalten wir:

$$ac + b = k \frac{v_M - (1 - \beta) v_{Fl}}{\beta \cdot v_{Fl}},$$

wo v_M das Volumen der Schüttelbirne, v_{Fl} das der Flüssigkeit, β die Löslichkeit

¹⁾ A. ZINKE und A. PONGRATZ. Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 1591; **70** (1937) 217.

des Wasserstoffes als Verteilungskoeffizient bedeutet. Wenn b gesondert gemessen oder additiv berechnet¹⁾ wird, so kann man mit dem von früher her bekannten a die wahre Radikalkonzentration c berechnen.

Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle zusammengestellt, und zwar in der bei unseren bisherigen Veröffentlichungen üblichen Form. Allgemein muß vorausgeschickt werden, daß wir schon nach den ersten Vorversuchen keine große Genauigkeit mehr anstrebten, da es, wie sich zeigen wird, nicht darauf ankam, die Unterschiede zwischen Lösung und Lösungsmittel genau genug festzulegen, um Radikalkonzentrationen daraus berechnen zu können. Wir begnügten uns daher mit verhältnismäßig geringen und daher leicht etwas fehlerhaften Umwandlungsquoten, weil große Umwandlungen wiederum wegen der geringen Geschwindigkeiten lange Zeiten und damit die Gefahr beträchtlicher Blindumwandlungen des *p*-Wasserstoffes mit sich bringen würden. Die Genauigkeit wird daher vielleicht 0,5 Einheiten der $b \cdot 10^2$ betragen, ist aber für unsere Fragestellungen völlig ausreichend.

Zwei Messungen für Protoporphyrin ergeben einigermmaßen übereinstimmend einen Wert von $ac + b = 4 \cdot 10^{-2}$ für die Lösung der angegebenen Konzentration $c_{\text{ges.}}$ an Porphyrin. Er ist aus dem angegebenen k berechnet worden unter Zugrundelegung der Löslichkeit β des Wasserstoffes in reiner Natronlauge der benutzten Konzentration. Zum Vergleich mußte auch die Umwandlung in dieser Natronlauge gemessen werden. Die Konstante wird zu $b = 5 \cdot 10^{-2}$ gefunden. Die Porphyrinlösung wandelt also weniger um, als das Lösungsmittel selbst. Die Differenz braucht nicht reell zu sein, man kann aber annehmen, daß diese Verminderung von einer Verringerung der Löslichkeit des Wasserstoffes durch das Porphyrin herrührt, wie ja auch *NaOH* seine Löslichkeit im Wasser herabsetzt (siehe Tabelle 1). Es könnte natürlich sein, daß dieser Effekt eine etwaige geringe paramagnetische Umwandlung durch das gelöste Porphyrin überkompensiert; deshalb ist das Resultat 0 für die Umwandlung ac des Porphyrins mit einer Unsicherheit von der Größenordnung der Differenz beider Umwandlungen zu versehen. Hieraus folgt mit der speziellen Umwandlungskonstante für Biradikale $a = 5,2 \cdot 10^{-2} \text{ mMol}^{-1} \cdot l \cdot \text{Std}^{-1}$

¹⁾ G.-M. SCHWAB, E. SCHWAB-AGALLIDIS und N. AGLIARDI, Ber. dtsch. chem. Ges. **73** (1940) 279.

Tabelle 1.

Substanz	Vers.- Nr.	Zeit t Std.	Δw	Δw_0	$k = \frac{1}{t} \log \frac{\Delta w_0}{\Delta w}$ Std ⁻¹ · 10 ⁴	Ein. waage mMol	Titrat nachh mM
Proto- porphyrin	1	19·5	126·5	131	8·1	4·4	—
	2	72	111	131	9·9	4·4	—
NaOH		44·5	142	159	11·3	(0·255 m)	—
Wasser		240	52	159	20	—	—
Monobrom- benzanthron	1	69	73	111	25	8·6	3·4
	2	51·5	84	110	22·7	8·6	3·4
Nitrobenzol		99	92·5	125·5	13·4	—	—

die angegebene Fehlergrenze der Radikalkonzentration $c_{\text{Rad.}}$ und damit die Aussage, daß ein etwaiger Biradikalbeitrag zum Zustand des gelösten Protoporphyrinatanions nicht über 0·5% beträgt.

Der Wert $b = 5 \cdot 10^{-2}$ für die Natronlauge erschien auffallend niedrig, da FARKAS und SANDLER¹⁾ für Wasser den höheren Wert $9 \cdot 8 \cdot 10^{-2}$ gemessen haben. Wir haben daher auch Wasser untersucht und, wie man sieht, diese Zahl bestätigt. Die 0·25 norm. Natronlauge wandelt also tatsächlich erheblich langsamer um, als das reine Wasser, obgleich hier der Unterschied der Löslichkeiten des Wasserstoffes schon berücksichtigt ist. Nun hat zwar CALVIN²⁾ festgestellt, daß die Umwandlung durch paramagnetische gelöste Ionen keinen Salzeffekt aufweist, aber die von den Kernmomenten der Protonen herrührende Umwandlung durch das Lösungsmittel könnte doch von der Hydratation beeinflusst werden, indem das Wasser der Hydrathüllen teilweise gegen die Stöße des Wasserstoffes abgeschirmt ist. In Natronlauge der vorliegenden Konzentration, die schon außerhalb des DEBYE-HÜCKELschen Grenzgesetzes verdünnter Lösungen liegt, folgt immerhin in linearer Erstreckung auf je fünf Wassermolekeln ein Ion, so daß ein solcher Einfluß schon verständlich wäre.

Für Brombenzanthron liegen wieder zwei Messungen vor, die gut übereinstimmend ein k von $25 \cdot 10^{-4}$ und daraus, mit der Löslichkeit β in reinem Nitrobenzol berechnet, ein $ac + b$ von $4 + 4 \cdot 5 \cdot 10^{-2}$ liefern. Das zum Vergleich gemessene reine Lösungsmittel ergibt

¹⁾ L. FARKAS und L. SANDLER, Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 337.

²⁾ M. CALVIN, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 2003.

Tabelle 1.

ν_{PI}	ν_{BI}	i^2	$ac + b \cdot 10^2$	$b \cdot 10^2$ beob.	$b \cdot 10^2$ ber.	$c_{Rad.}$ mMol/l	$c_{ges.}$ mMol/l	% Radikal
102	186	0.0178 ¹⁾	3.5	—	—	0 ± 0.2	43.2	0 ± 0.5
102	186	0.0178 ¹⁾	4.3	—	—	0 ± 0.2	43.2	0 ± 0.5
102	186	0.0178 ¹⁾	—	4.9	—	—	255	—
102	186	0.0193 ^{1), 2)}	—	8.7	9.8	—	—	—
117	186	0.0353 ²⁾	4.5	—	—	0 ± 0.3	29.4	0 ± 1
117	186	0.0353 ²⁾	4.0	—	—	0 ± 0.3	29.4	0 ± 1
80	180	0.0353 ²⁾	—	4.8	< 5.6	—	—	—

$b = 4.8 \cdot 10^{-2}$. Hier ist also über die Fehlergrenze das oben Gesagte zu wiederholen. Dies bedeutet hier, daß der Radikalgehalt unterhalb 1% liegen muß.

Der Wert für Nitrobenzol kann verglichen werden mit dem theoretischen Wert, der aus der von uns³⁾ aufgestellten Additivitätsbeziehung folgt. Außer dem induzierten Molekularmoment und den Kernmomenten der fünf H-Atome wäre hier an sich noch das magnetische Moment des Stickstoffatoms zu berücksichtigen. Dieses ist aber sehr klein⁴⁾ und wird daher vernachlässigt. Die so berechnete Konstante beträgt 3.4, ist daher etwas zu klein, wohl wegen des vernachlässigten Beitrages des Stickstoffkerns.

Besprechung.

Wir finden also, übereinstimmend mit der magnetischen Methode, daß die beiden untersuchten Stoffe keinen merklichen Radikalcharakter besitzen. Für das Protoporphyrin besagt das, daß diradikalische Formeln nicht merklich in Betracht kommen, mögen sie nun C- oder N-Biradikale darstellen. Formeln mit parallelem Spin an beiden Valenzstellen hatte schon die magnetische Methode aus-

¹⁾ Interpoliert aus den Angaben von GEFFCKEN, Z. physik. Chem. 49 (1904) 268, GMELINS Handbuch, Wasserstoff, S. 115, für verschiedene Konzentrationen.

²⁾ JUST, Z. physik. Chem. 87 (1901) 359, GMELINS Handbuch, Wasserstoff, S. 117.

³⁾ G.-M. SCHWAB, E. SCHWAB-AGALLIDIS und N. AGLIARDI, Ber. deutsch. chem. Ges. 73 (1940) 279.

⁴⁾ Siehe z. B. H. KALLMANN, Einführung in die Kernphysik, Leipzig und Wien 1938, S. 116.

geschlossen; jetzt kann diese Aussage auch auf die vermutete innermolekulare magnetische Kompensation der beiden Radikalspins ausgedehnt werden. Nur Formeln mit abgesättigten Valenzen oder allenfalls zwitterionische Formeln können daher in Betracht gezogen werden. Vermutlich gilt das auch für die ähnlich gebauten Phthalocyanine.

Für das Brombenzanthron bedeutet unser Ergebnis, daß auch in der gelösten Substanz keine freien Valenzstellen vorliegen, wie dies magnetisch schon im festen Zustand festgestellt worden war. Es liegt also hier kein Analogon des in Lösung dissoziierenden Hexaphenyläthans vor, sondern eher eines der Chinhydrone oder einer Art Molekelverbindung von Brombenzanthron und seinem Dibromid, Vermutungen, die auch MÜLLER und WIESEMANN (*loc. cit.*) schon äußerten.

Piräus (Griechenland), Abteilung für Anorganische, Physikalische u. Katalytische Chemie des Instituts für Chemie und Landwirtschaft „NIKOLAOS KANELLOPOULOS“.

21. März 1941.

Die Beeinflussung der *N-H*-Schwingung durch zwischenmolekulare Felder.

Von

Gerhard Jung und Ewald Wygasch.

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 41.)

1. Methylamin besitzt eine sich bis ins Sichtbare erstreckende Reihe von Absorptionsbanden, die als Oberschwingungen einer bei 3μ liegenden Grundschiwingung aufzufassen sind. Die bei 0.8μ vermutete 3. Oberschwingung konnte für den gasförmigen, flüssigen und gelösten Zustand ausgemessen werden.

2. Lösungen von Methylamin Wasser, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol, Dioxan und Benzol ergeben in dem untersuchten Konzentrationsbereich, von etwa 1:5 norm. an ansteigend, auch eine Konzentrationsabhängigkeit der Frequenzverschiebung.

3. Die Reihenfolge der Einwirkung der Lösungsmittel auf die Verschiebung entspricht bei Methylaminlösungen vollständig der bei ammoniakalischen Lösungen gefundenen Reihenfolge.

4. Die Zunahme der Frequenzerniedrigung mit zunehmender Konzentration ist für das Lösungsmittel charakteristisch, sie ist für wässrige Lösungen von Ammoniak und Methylamin von derselben Größe; auch in alkoholischen Lösungen gilt dies innerhalb der Meßgenauigkeit.

5. Die in Dioxan und Benzol beobachteten Verschiebungen übersteigen beträchtlich die bei Wasser und den Alkoholen gefundenen.

6. Eine Zerlegung der in Lösungen beobachteten Verschiebungen in einen Anteil, der von Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, und einen Anteil, der von Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen herrührt, wie JUNG und GUDE vornahmen, würde besagen, daß die Beeinflussung der *NH*-Schwingungen durch Wasser am geringsten, durch die Alkohole stärker und durch Benzol und Dioxan am stärksten ist. Es wird daher vorgezogen die Annahme zu machen, daß die gegenseitige Beeinflussung gelöster NH_3 - bzw. CH_3NH_2 -Moleküle in Benzol und Dioxan über größere Entfernungen reichen, während in Wasser und den Alkoholen die Wechselwirkungen stärker abgeschirmt sind.

Gasförmiges Ammoniak besitzt im äußersten Rot und nahen Ultrarot eine Reihe von schmalen Absorptionsbanden, die als Oberschwingungen einer bei 3μ liegenden *N-H*-Grundschiwingung aufzufassen sind. In früheren Untersuchungen¹⁾ wurde gezeigt, daß Verflüssigung ebenso wie Auflösen des Ammoniaks eine Verschiebung

¹⁾ G. JUNG und H. GUDE, Z. Elektrochem. **37** (1931) 545. Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 380.

aller Absorptionsbanden nach dem langwelligen Teil des Spektrums hervorruft. Die Verschiebungen sind am geringsten für die Grundschwingung und wachsen mit zunehmender Ordnungszahl der Oberschwingung, also nach dem Schema Abb. 1¹⁾.

Die Folge der Banden konvergiert also für flüssiges und gelöstes Ammoniak schneller als die des gasförmigen, man kann demnach von einer Bindungslockerung sprechen. Es erschien wünschenswert,

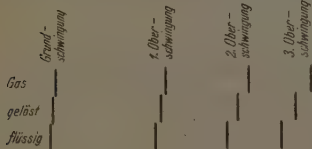


Abb. 1.

entsprechende Versuche mit anderen Substanzen als Ammoniak in möglichst vielen verschiedenen Lösungsmitteln durchzuführen, um den Einfluß des Lösungsmittels, d. h. den Einfluß zwischenmolekularer Felder, auf gelöste Teilchen zu studieren. Dabei kommen solche

Stoffe in Betracht, bei denen über die modellmäßige Bedeutung ihrer Spektren Klarheit herrscht, und die außerdem durch leichte Kondensierbarkeit bzw. Verdampfbarkeit und gute Löslichkeit in möglichst vielen verschiedenartigen Lösungsmitteln ausgezeichnet sind. Diese Voraussetzungen sind außer bei dem bereits untersuchten Ammoniak in weitem Maße bei Methylamin erfüllt. Hinzu kommt noch, daß willkommene Vergleiche zwischen Ammoniak und Methylamin möglich sind. Wie nämlich Vorversuche ergaben, besitzt Methylamin ein dem Ammoniak vollkommen entsprechendes Bandensystem im nahen Ultrarot.

Lichtquelle, Spektrograph und Auswertung der Spektrogramme.

Als Lichtquelle für die Untersuchungen wurden 2·5 und 7·5 A Wolfram-Punktlichtlampen von Osram, als Spektrograph ein Gitterspektroskop mit Kamera der Firma Zeiß verwendet. Durch Schwenkung des Kollimatorrohres um bestimmte Winkel erhält man die Spektralbereiche um 8000 Å bzw. 10000 Å. Die dabei störenden Wellenlängen der Spektren höherer Ordnungen wurden durch Vorsetzen eines Filters (Farbfilter R.G. 5 von Schott, Jena) zurückgehalten. Die Dispersion des Gitters im Spektralbereich von 8000 Å betrug 56'5 cm⁻¹/mm, bei 10000 Å 37'0 cm⁻¹/mm.

¹⁾ Als Lage der Schwingung wird die Lage des Maximums der Absorption genommen. Die Absorptionsbanden des gasförmigen NH_3 sind in Linien aufgelöst, die des flüssigen und gelösten sind kontinuierlich.

Folgende Plattensorten fanden Verwendung: Für 6500 Å die Agfa-Infrarotplatten 700 hart, für 8000 Å die Agfa-Infrarotplatten 800 und 850 hart und rapid, für 10000 Å die Agfa-Infrarotplatten 1050 rapid. Die Infrarotplatten 800 hart wurden nur bei Absorptionenaufnahmen großer Schichtlängen, die Platten 1050 rapid stets unmittelbar vor dem Gebrauch mit Ammoniaksoda nach der Vorschrift der Agfa übersensibilisiert. Als Vergleichslichtquelle dienten bei allen Aufnahmen im Spektralbereich von 6500 Å und 8000 Å Eisenbogenlinien erster Ordnung. Für die Absorptionenaufnahmen bei 10000 Å dienten zur Wellenlängenbestimmung Quecksilberbogenlinien zweiter und dritter Ordnung.

Da die dem untersuchten Absorptionsgebiet nächsten Quecksilberlinien einen beträchtlichen Abstand von diesem hatten, mußte geprüft werden, ob Schrumpfungen der Schicht einen größeren Fehler in der Wellenlängenbestimmung hervorrufen können. Es wurde daher das Spektrum einer mit Argon-Zink gefüllten Glimmentladungslampe (4·5 A, 50 Volt) mit Hochfrequenzerregung aufgenommen. Mit Hilfe einer aus acht leicht identifizierbaren Argonlinien im Bereich von 7000 bis 9000 Å aufgestellten Gleichung zweiter Ordnung für die Dispersion konnte die Lage einer bei $1\cdot15\mu$ liegenden Zinklinie bis auf 1 Å Übereinstimmung mit KAYSERS Tabelle errechnet werden. Da außerdem auch die Differenz der beiden, dem Absorptionsgebiet am nächsten liegenden Quecksilberlinien immer bis auf maximal 0·02 mm Abweichung konstant blieb, betrugen die Fehler in der Lagenbestimmung der Wellenlänge höchstens $1\text{ Å} \sim 1\text{ cm}^{-1}$.

Die Ausmessung der Negative erfolgte mit dem Photometer nach LANGE der Firma Schmidt & Haensch, Berlin (Halbleitersperrschicht-photozelle, Registriergenauigkeit 0·01 mm). Photometriert wurde gewöhnlich mit einer Spaltbreite von 0·01 mm. Der Lampenstrom wurde durch eine Kompensationsschaltung konstant gehalten.

Am Rande des Absorptionsgebietes wurden Messungen im Abstand von 0·1 zu 0·1 mm, im Absorptionsmaximum von 0·05 zu 0·05 mm, zum Teil auch von 0·01 zu 0·01 mm vorgenommen. Meistens wurden zwei bis drei Aufnahmen desselben Stoffes oder derselben Lösung angefertigt und ausphotometriert. Da der Photometerspalt die ganze Breite des Negativs bedeckt und damit über eventuelle Kornunregelmäßigkeiten integriert, konnte die Genauigkeit in der Lagenbestimmung der Absorptionsmaxima, so weit sie durch die photometrischen Bedingungen gegeben ist, gegenüber der von JUNG

und GUDE erreichten wohl etwas verbessert werden. Daß trotzdem die Fehlergrenze im Mittel nicht enger als $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ angegeben werden kann, liegt vor allem an der Schwierigkeit in der Festlegung des meist ziemlich breiten Maximums. Bei seiner Bestimmung wurde so verfahren, daß das Gasspektrum mit dem Spektrum des Lampenuntergrundes bzw. das Lösungsspektrum mit dem Spektrum des Lösungsmittels kombiniert wurde. Die Schwärzungsdifferenzen gaben die übliche Glockenkurve; das Maximum wurde als Schnittpunkt der Mittellinie der Glockenkurve mit dem Scheitelpunkt festgelegt. Dieser Schnittpunkt stimmte dann gewöhnlich auch mit dem Intensitätsmaximum überein. Für die wässrigen Lösungen von Methylamin ergab diese Methode Werte, die z. B. bei der 3·5 norm. Lösung, aus drei verschiedenen Aufnahmen gewonnen, innerhalb von $0\cdot2 \text{ \AA}$, bei der 7·7 norm. Lösung innerhalb $1\cdot5 \text{ \AA}$ lagen.

Die Absorptionsrohre für die Untersuchung des gasförmigen und flüssigen Methylamins, der Ammoniak- und Methylaminlösungen.

Das Absorptionsrohr für die Untersuchung des gasförmigen Methylamins unterschied sich nur in der Länge (22 m) von dem früher¹⁾ beschriebenen Absorptionsrohr für die Absorptionsuntersuchungen des gasförmigen Ammoniaks ($16\cdot9 \text{ m}$), bei den Absorptionsmessungen der Lösungen wurden dieselben Absorptionsrohre wie früher benutzt. Als Absorptionsrohr für die Untersuchungen des flüssigen Methylamins dienten zwei zusammengeschmolzene Colorimeterrohre mit aufgeschmolzenen, plangeschliffenen Klarglasplatten der Firma Schott u. Gen., Jena. Die Länge dieses Rohres betrug 18 cm. Das Absorptionsrohr wurde, um das Methylamin darin direkt verflüssigen zu können, in einen Zinkkasten eingebaut, in dem es mit einem Eis-Kochsalzgemisch gekühlt werden konnte. Um Eisabscheidungen auf den Klarglasplatten zu verhüten, wurden diese mit Alkohol benetzt.

Ergebnisse der Messungen.

1. Absorption des gelösten NH_3 .

a) 2. Oberschwingung.

Frühere Messungen an der 4. Oberschwingung des Ammoniaks hatten ergeben, daß die Verschiebungen der Absorptionsbanden in wässrigen und methyllalkoholischen Lösungen gegen die Lage im

¹⁾ G. JUNG und H. GUDE, loc. cit.

Gas linear von der räumlichen Konzentration abhängen und auf der Seite hoher Konzentrationen genau mit der Verschiebung im flüssigen Ammoniak zusammenfallen. Für die 2. Oberschwingung liegen einige Messungen von COSTEANŮ, FREYMANN und NAHERVIAC¹⁾ vor, nach denen die lineare Konzentrationsabhängigkeit zweifelhaft sein könnte. Es wurden daher einige Messungen wiederholt (Tabelle 1 und Abb. 2).

Tabelle 1.

Lösungs- mittel	Schicht- länge in cm	Normalität an NH_3	Lage des Absorptionsmaximums		Differenz gegen Lage im Gas
			λ in Å	ν in cm^{-1}	
2. Oberschwingung im Gas 10322 Å; 9688 cm^{-1}					
Wasser	2·5	5·0	10376	9637	51
"	2·5	12·5	10389	9625	63
"	2·5	22·0	10405	9610	78
NH_3 flüssig	0·5	42·2	10451	9568	120

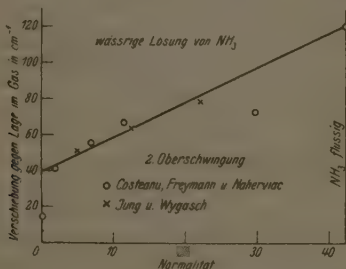


Abb. 3.

Die Darstellung der Messungen zeigt, daß die Linearität der Verschiebungen gut erfüllt ist.

b) 3. Oberschwingung.

Für die 3. Oberschwingung von Ammoniak in Wasser existierten bisher nur zwei Messungen. Um den genauen Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit zu ermitteln, wurden diese Werte durch Messungen bei fünf anderen Konzentrationen ergänzt, die in Tabelle 2 zusammengefaßt sind.

¹⁾ G. COSTEANŮ, R. FREYMANN und A. NAHERVIAC, C. R. Acad. Sci. Paris **200** 935) 819.

Tabelle 2.

Lösungs- mittel	Schicht- länge in cm	Normalität an NH_3	Lage des Absorptionsmaximums		Differenz gegen Lage im Gas in cm^{-1}
			λ in Å	ν in cm^{-1}	
3. Oberschwingung im Gas 7919.2 Å; 12627 cm^{-1}					
Wasser	220	1.17	7953.7	12 573	54
"	110	3.70	7961.0	12 562	65
"	40	12.75	7972.0	12 544	83
"	40	18.25	7979.7	12 532	95
"	18	22.30	7986.0	12 522	105
$NH_3^{1)}$ flüssig	14	42.40	8016.6	12 474	153

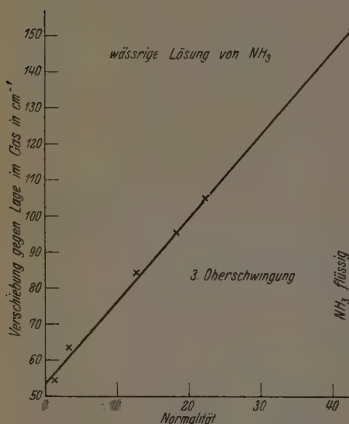


Abb. 3.

Abb. 3 lehrt, daß auch bei der 3. Oberschwingung die Linearität der Konzentrationsabhängigkeit der Verschiebungen sich bestätigt.

2. Absorption des gasförmigen, flüssigen und gelösten Methylamins.

a) Gasabsorption.

Eine Absorption des gasförmigen Methylamins, welche der NH_3 -Grundfrequenz des NH_3 -Moleküls entspricht, ist bis jetzt nicht gemessen worden. Aus RAMAN-Untersuchungen von DADIEU und KOHLRAUSCH¹⁾, VENKATESWARAN und BHAGAVANTAM²⁾ und

neuen Messungen von KOHLRAUSCH³⁾ sind nur Frequenzen für das flüssige Methylamin und seine 33%igen wässrigen Lösungen in der Nähe der NH_3 -Grundschwingung von 3336 cm^{-1} bekannt, und zwar für flüssiges CH_3NH_2 bei:

2945 (7) 3312 (4 doppelt) 3372 (2)

¹⁾ DADIEU und KOHLRAUSCH, Wiener Berichte IIa, 139 77 und Mh. Chem. 55 (1930) 383. ²⁾ VENKATESWARAN und BHAGAVANTAM, Indian J. Physics 5 (1930) 383. ³⁾ KOHLRAUSCH, Mh. Chem. 68 (1936) 349.

und die 33%igen Lösungen bei:

2964 (5) 3319 (5) 3378 (3).

Die Zahlen in den Klammern bedeuten die Anzahl der gefundenen Linien. Die bei 3312 cm^{-1} liegende Frequenz wird im folgenden als „Grundfrequenz“ für die im Kurzwelligerem aufgefundenen Oberschwingungen angesehen. Für gasförmiges Methylamin liegen in der Literatur nur die Messungen von JUNG und GÜDE an der 4. Oberschwingung vor¹⁾.

Wir bestimmten zunächst die Lagen der 2. und 3. Oberschwingung des gasförmigen Methylamins. Das verwendete Methylamin wurde aus reinem, aus absolutem Alkohol zweimal umkristallisiertem Chlorhydrat mit 50%iger KOH -Lösung entwickelt, durch CaO , BaO und KOH getrocknet, verflüssigt und darauf noch einmal über eine Trocknungsanordnung destilliert und wieder verflüssigt. Das so erhaltene Produkt wurde direkt zu den Gas- und Flüssigkeitsabsorptionsuntersuchungen und weiter zur Herstellung der untersuchten Lösungen verwendet. Die noch vorhandenen geringen Verunreinigungen an NH_3 (etwa 2%) dürften die Lage der Methylaminabsorption nicht stören, da in dem untersuchten Spektralbereich eine NH_3 -Absorption bei einer so geringen Konzentration nicht feststellbar ist.

In einem 110 cm langen Rohr, das mit 1 Atm. Methylamingas gefüllt war, konnte eine Absorption bei 9670 cm^{-1} (10339 Å) festgestellt werden. Die hier angegebene Lage des Maximums ist wegen der recht geringen Stärke der Absorption nicht sehr genau. Die Absorption entspricht der 2. Oberschwingung.

Bei Verwendung eines 22 m langen Rohres war eine weitere Absorption bei 12606 cm^{-1} (7932.8 Å) feststellbar. Sie entspricht der 3. Oberschwingung des gasförmigen Ammoniaks, die bei 12627 cm^{-1} (7919.2 Å) liegt.

Die Folge der $N-H$ -Banden des Methylamins und des Ammoniaks vereinigt die Tabelle 3.

Demnach werden die $N-H$ -Frequenzen des Ammoniakmoleküls durch Einführung des CH_3 -Radikals nicht wesentlich verändert.

¹⁾ Weitere Messungen an der 1. Oberschwingung 6576 cm^{-1} : U. SIDDEL und O. R. WULF (J. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 3574), 0.066 norm. Tetrachlorkohlenstofflösung. 2. Oberschwingung: M. FREYMAN (C. R. Acad. Sci. Paris 202 (1936) 1674, $\frac{1}{2}$ norm. wässrige Lösung.

Tabelle 3.

N-H-Frequenzen (cm⁻¹) von Ammoniak und Methylamin.

	<i>NH</i> ₃	<i>CH</i> ₃ <i>NH</i> ₂
Grundschwingung	3 336 (Gas)	3 312 (Fl.)
1. Oberschwingung	6 610 (gel.)	6 576 (gel.)
2. „	9 688 (Gas)	9 670 (Gas)
3. „	12 627 („)	12 606 („)
4. „	15 442 („)	15 250 („)

b) Absorption des flüssigen Methylamins.

Zunächst wurde versucht, die bei 15000 cm⁻¹ zu erwartende Absorption zu ermitteln. Die in diesem Spektralbereich gefundene Absorption ist aber bei der verwendeten Schichtdicke von 18 cm Schichtlänge so gering, daß eine genaue Bestimmung des Absorptionsmaximums bei der schlechten Dispersion in diesem Gebiet nicht zu erreichen war. Dagegen konnte im Bereich von 8000 Å bei der genannten Schichtlänge eine scharfe Absorptionskurve ermittelt werden, deren Maximum bei 8025·2 Å, d. h. 12461 cm⁻¹ lag. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums des flüssigen Methylamins gegenüber der Gaslage beträgt also 145 cm⁻¹.

c) Absorption des gelösten Methylamins.

Nachdem die Lage der 3. Oberschwingung für das gasförmige und flüssige Methylamin festgelegt war, wurde versucht, die entsprechenden Absorptionsbanden in verschiedenen Lösungsmitteln wieder aufzufinden. Es fanden Verwendung: Wasser, Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol, Benzol und Dioxan. Die beiden letztgenannten unpolaren Lösungsmittel konnten bei Ammoniak wegen zu geringer Lösefähigkeit nicht benutzt werden. Es ist ein besonders günstiger Umstand, daß Methylamin sich in diesen Mitteln löst.

Natürlich wurden die Lösungsmittel vor Benutzung besonders sorgfältig getrocknet. Die Lagen der Absorptionsstellen für die verschiedenen Lösungsmittel und die verschiedenen Konzentrationen vereinigt Tabelle 4.

Hinzugefügt sei noch, daß die Form der Absorptionskurven, wie schon früher bei den Ammoniaklösungen gefunden, stets die Glockenform ist. Die Halbwertsbreiten entsprachen etwa den früher gefundenen.

Tabelle 4.

Lösungs- mittel	Schicht- länge in cm	Normalität an NH_3	Lage des Absorptionsmaximums		Differenz gegen Lage im Gas
			λ in Å	ν in cm^{-1}	
3. Oberschwingung von CH_3NH_2 im Gas bei 12606 cm^{-1} (7932.8 Å)					
Wasser	220	1.82	7992.9	12 511	95
"	110	3.50	7996.6	12 506	100
"	40	7.70	8002.4	12 496	110
"	18	14.00	8013.2	12 480	126
CH_3NH_2 flüssig	18	22.24	8025.2	12 461	145
Methylalkohol	220	2.25	8004.0	12 494	112
"	40	5.80	8007.0	12 490	116
"	18	9.50	8008.0	12 488	118
Äthylalkohol	220	1.82	8002.0	12 496	110
"	40	4.20	8004.6	12 493	113
"	18	12.50	8010.0	12 485	121
Propylalkohol	220	1.70	8003.1	12 495	111
"	40	3.92	8004.9	12 492	114
"	18	12.50	8010.6	12 483	123
Benzol	110	1.50	8013.3	12 480	126
"	40	4.25	8014.0	12 478	128
Dioxan	110	1.27	8014.5	12 477	129
"	40	3.60	8016.4	12 474	132
"	18	11.00	8017.6	12 472	134

Diskussion der Ergebnisse.

Tabelle 4 zeigt:

1. die Absorptionsmaxima des flüssigen Methylamins und aller Lösungen sind gegenüber der Lage des Absorptionsmaximums im Gas beträchtlich nach langen Wellen verschoben,

2. die Verschiebung ist am stärksten in flüssigem Methylamin,

3. die Verschiebung in Lösungen ist konzentrationsabhängig. Entsprechende Ergebnisse wurden mit NH_3 erhalten (vgl. Abb. 2 und 3).

Für die Prüfung der Frage, ob als Maß für die Wirkung ungleicher Moleküle aufeinander bei Lösungen ganz allgemein eine Konzentrationsabhängigkeit der Frequenzerniedrigung (Ungültigkeit des BEERschen Gesetzes) besteht, ist also durch diese Untersuchungen ein neues Beispiel gebracht worden. Ob die Lage der Absorptionsbanden in allen Fällen konzentrationsabhängig ist, kann natürlich nun noch nicht gefolgert werden, wenngleich sie wahrscheinlich ist. Untersuchungen an anders gebauten Molekülen werden erst darüber Aufschluß geben. Besonders geeignet für Untersuchungen in dieser

Richtung dürfte das HCN -Molekül sein. Nach Untersuchungen von F. S. BRACKETT und U. LIDDEL¹⁾ sind bei Gasflüssigkeitsvergleichen mehrerer HCN -Banden Frequenzunterschiede von ungefähr derselben Größe wie beim NH_3 und CH_3NH_2 festgestellt worden. Bei der Größe der Frequenzunterschiede zwischen Gas- und Flüssigkeitsabsorption sollte man auch in Lösungen eine gut meßbare konzentrationsabhängige Frequenzerniedrigung erwarten. Auch die leichte Kondensierbarkeit und gute Löslichkeit der Blausäure in den verschiedensten Lösungsmitteln bieten für Arbeiten in dieser Richtung große Vorteile.

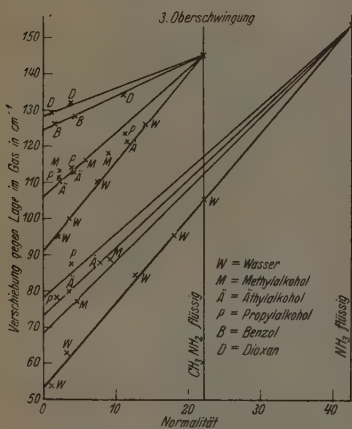


Abb. 4.

Bemerkenswert und auffallend ist vor allem die Tatsache, daß man, genau so wie bei wässrigen NH_3 -Lösungen auch bei wässrigen Methylaminlösungen für die Konzentrationsabhängigkeit der Frequenzerniedrigungen zu einer Geraden gelangt, wenn man als Maß der Konzentration die Normalität wählt (Abbildung 4). Die Geraden münden auf der Seite der höheren Konzentrationen in den Wert für das flüssige Methylamin.

Zum Vergleich ist gleichzeitig auch die Konzentrationsabhängigkeit der Frequenzerniedrigungen wässriger NH_3 -Lösungen eingezeichnet. Neben der linearen Konzentrationsabhängigkeit ist noch eine weitere bemerkenswerte Tatsache zu erkennen. Die Geraden für die wässrigen NH_3 - und CH_3NH_2 -Lösungen laufen einander parallel. Die gleiche Beobachtung kann man auch bei der Grundschwingung des NH_3 und CH_3NH_2 machen. Die Abb. 5, die diesen Befund zum Ausdruck bringt, ist nach RAMAN-Messungen des flüssigen NH_3 ²⁾

¹⁾ F. S. BRACKETT und U. LIDDEL, *Smiths. Miscell. Coll.* 85 (1931) 5.

²⁾ DADIEU und KOHLRAUSCH, *Physik. Z.* 33 (1932) 165 bis 172.

und $(CH_3NH_2^1)$ und wässrigen 13 norm. $NH_3^2)$ - bzw. 33%igen CH_3NH_2 -Lösungen angefertigt.

Der Abstand des Absorptionsmaximums des flüssigen Methylamins gegenüber der Gaslage ist, da RAMAN-Untersuchungen für das gasförmige Methylamin nicht vorliegen, natürlich nur hypothetisch. Auf Grund welcher Annahme er zu 38 cm^{-1} errechnet wurde, wird später gezeigt werden. Für die vorliegende Betrachtung ist ihre Richtigkeit auch unwesentlich; denn die Neigung der Geraden, auf die es hier je ankommt, bleibt davon unberührt.

In Abb. 4 sind alle Messungen an Methylaminlösungen und Ammoniaklösungen in den verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt. Sie zeigt zunächst, daß sowohl beim NH_3 als auch beim CH_3NH_2 Wasser als Lösungsmittel die geringste Frequenzverschiebung gegen die Gaslage beider Stoffe hervorruft. Dann schließen sich in beiden Fällen mit etwas größerer verschiebender Wirkung die Alkohole an, und zwar ist beim NH_3 die Reihenfolge der untersuchten Alkohole Methyl-Äthyl-Propylalkohol noch ziemlich deutlich zu erkennen, beim CH_3NH_2 ist

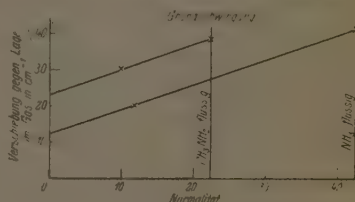


Abb. 5.

sie nicht mehr so ausgeprägt, wenn auch hier der Propylalkohol die größte Wirkung hervorruft. Die größten Frequenzerniedrigungen rufen beim Methylamin die unpolaren Lösungsmittel Benzol und Dioxan hervor.

Ganz allgemein ist die Tatsache der Frequenzerniedrigung bei der Kondensation und dem Lösungsvorgang und die Konzentrationsabhängigkeit derselben von JUNG und GÜDE als eine durch Wechselwirkungen zwischen gleichartigen und ungleichartigen Molekülen hervorgerufene Bindungslockerung der NH -Bindung gedeutet worden. Aus den mit steigender Gliednummer der Schwingung steigenden Frequenzerniedrigungen ist die Konvergenzstelle und damit die ungefähre Größe der Bindungslockerung errechnet worden.

Es besteht daneben natürlich auch noch die zweite Deutungsmöglichkeit, daß durch Solvatation oder Komplexbildung im flüssigen

¹⁾ DADIER und KOHLRAUSCH, loc. cit.

²⁾ GÜDE, loc. cit.

Zustand und in Lösungen die Masse der schwingenden Teilchen vergrößert und damit die Frequenzen erniedrigt werden. Im ersten Fall werden also in der klassischen Schwingungsgleichung:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

(f = Bindungskraft, μ = reduzierte Masse der schwingenden Teilchen).

Annahmen über die Verminderung der Bindungskräfte f , im zweiten Fall über die Zunahme der reduzierten Masse μ gemacht. Beide Deutungen ergeben eine Frequenzerniedrigung von ν . Es wird vorgezogen, von einer Bindungslockerung zu sprechen, und zwar aus folgendem Grunde: O. REINKOBER¹⁾ fand, daß auch Frequenzverschiebungen nach kurzen Wellen stattfinden; in diesen Fällen muß also mit einer Festigung der Bindung gerechnet werden, da eine Verkleinerung der reduzierten Masse physikalisch sinnlos ist.

R. MECKE und O. VIERLING²⁾ besprechen in einer eingehenden Arbeit den Einfluß des Aggregatzustandes (Gasflüssigkeitsvergleich) auf die Lage der Absorptionsspektren. An den Gasflüssigkeitsver-

Tabelle 5. Relative Frequenzverschiebung von Wasser und Blausäure.

Zustand	H_2O				HCN	
	cm^{-1}	$\Delta\nu$	$\frac{\Delta\nu}{\nu} \cdot 10^3$	cm^{-1}	$\Delta\nu$	$\frac{\Delta\nu}{\nu} \cdot 10^3$
gasf.	3 600					
flüssig	3 435	165	47			
gasf.	3 756			3 290		
flüssig	3 580	176	47	3 213	77	23·4
gasf.	5 332					
flüssig	5 050	282	53			
gasf.	7 253			6 520		
flüssig	8 650	403	55·5	6 410	110	16·8
gasf.	8 807			8 590		
flüssig	8 480	327	37	8 490	100	11·7
gasf.	10 613			9 645		
flüssig	10 200	413	39	9 500	145	11·8
gasf.	12 151			11 675		
flüssig	11 700	451	37	11 560	115	9·8
gasf.	13 830			12 636		
flüssig	13 300	530	38	12 500	136	10·8

Mittel: 44

Mittel: 14

¹⁾ O. REINKOBER, Z. Physik 35 (1925) 179.

²⁾ R. MECKE und O. VIERLING, Z. Physik 96 (1935) 559 bis 570.

gleichen von Wasser nach vorliegenden älteren und eigenen neueren Messungen und von HCN nach der schon angeführten Arbeit von BRACKETT und LIDDEL zeigen sie, daß von der Grundschiwingung an durch alle Obertöne die relativen Frequenzerniedrigungen $\Delta\nu/\nu$ innerhalb der nicht sehr großen Meßgenauigkeit des vorhandenen Zahlenmaterials einigermaßen konstant sind. Zunächst sei an Hand der aus dieser Arbeit entnommenen Tabelle 5 gezeigt, wie weit die Konstanz in den beiden betrachteten Fällen zutrifft.

Unterzieht man die nunmehr vorliegenden Messungen an Ammoniak einer Prüfung (Tabelle 6), so erkennt man, daß das MECKE'sche Gesetz hier ganz besonders gut erfüllt ist.

Tabelle 6. Relative Frequenzverschiebung von Ammoniak.

Zustand	Ordnung der Schwingung	Lage des Absorptionsmaximums in cm^{-1}	$\Delta\nu$	$\frac{\Delta\nu}{\nu} \cdot 10^3$
gasf. flüssig	0	3 336 3 296	40	12·0
gasf. flüssig	1	6 631	—	—
gasf. flüssig	2	9 688 9 568	120	12·4
gasf. flüssig	3	12 627 12 474	153	12·1
gasf. flüssig	4	15 442 15 250	192	12·4
gasf. flüssig	5	18 091 17 871	220	12·2
				Mittel: 12·2

Die Frage nach der Natur der Kräfte, welche die Verschiebungen, insbesondere auch deren Konzentrationsabhängigkeit hervorrufen, ist naturgemäß sehr schwierig, da neben dem Einfluß gleicher (gelöster) Moleküle aufeinander (Konzentrationseinfluß) auch der Einfluß des Lösungsmittels auf den gelösten Stoff eine Rolle spielt.

Es lag zunächst nahe (und so wurde auch früher verfahren), die bei irgendeiner Konzentration zu beobachtende Verschiebung additiv zusammzusetzen an einem Anteil, welcher für das Lösungsmittel charakteristisch ist und einem Anteil, der mit der räumlichen Konzentration von Null (unendlich verdünnte Lösung) linear bis zum Werte für die flüssige Substanz anwächst. Eine derartige Aufteilung

würde besagen, daß die Wechselwirkungen der gelösten Ammoniak- bzw. Methylaminmoleküle aufeinander ganz unabhängig ist von dem jeweiligen, dazwischenliegenden Medium und mit Verringerung ihres räumlichen Abstandes stets in der gleichen Weise anwachsen. Das steht aber mit der oft geäußerten Ansicht in Widerspruch, daß die Kräfte zwischen den gelösten Molekülen durch das dazwischen befindliche Lösungsmittel in einer für die Natur des Lösungsmittels charakteristischen Weise abgeschirmt werden.

Besonders stark in Frage gestellt wird aber die angegebene lineare Aufteilung durch die überraschend hohen bei Benzol und Dioxan beobachteten Frequenzerniedrigungen. Aus allgemeinen chemischen Gründen ist eine besonders kräftige Wechselwirkung dieser unpolaren Moleküle mit den gelösten CH_3NH_2 -Molekülen kaum anzunehmen. Was aber dann aus der Größe der im untersuchten Konzentrationsbereich beobachteten Frequenzerniedrigungen hervorgeht, ist folgendes:

In dem untersuchten Konzentrationsbereich wird die durch die Wechselwirkung der gleichen Moleküle ($NH_3 \leftrightarrow NH_3$ bzw. $CH_3NH_2 \leftrightarrow CH_3NH_2$) hervorgerufene größte Frequenzerniedrigung im flüssigen Zustand am stärksten durch Wasser, weniger stark durch die Alkohole und am schwächsten durch Dioxan und Benzol herabgesetzt. Die Verminderung der Wechselwirkung zwischen den gleichartigen Teilchen (NH_3 bzw. CH_3NH_2) erfolgt auffallenderweise bei beiden Verbindungen in einer für das Lösungsmittel charakteristischen, gleichen Weise; mit anderen Worten: Die in unpolaren Lösungsmitteln bei schon verhältnismäßig geringen Konzentrationen sehr großen Frequenzerniedrigungen können nur so gedeutet werden, daß in Benzol, Dioxan und Tetrachlorkohlenstoff die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen so stark ansteigen, daß das CH_3NH_2 bzw. NH_3 in diesen Lösungsmitteln in bezug auf die Kräfte untereinander eher mit seinem flüssigen als dem gasförmigen Zustande Ähnlichkeit aufweist. Erst Messungen bei kleinsten Konzentrationen können hier weitere Klärung bringen. Sie würden auch eine Ermittlung der Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem erlauben.

Berlin, den 30. 4. 1941.

Das äußere elektrische Potential von in einem Temperaturgefälle befindlichen Metallen.

Von

Hans Lämmermann und Erich Lange.

(Mit 10 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 25. 4. 41.)

1. Zusammenfassende Inhaltsübersicht.

In verschiedenen Untersuchungen über Voltapotentiale an Mehrphasensystemen, bei denen sich nicht Isothermie und völliger Ausschluß von Gaseinflüssen auf die Oberflächen erreichen läßt, taucht die Frage nach dem Verlauf des äußeren elektrischen Potentials z. B. eines Metalles in einem Temperaturgefälle in trockener und in wasserdampfhaltiger Luft auf. Im Gegensatz zu im Vakuum befindlichen Metallen, bei denen $d\psi/dT$ praktisch Null ist, liegen Hinweise für eine merkliche Temperaturabhängigkeit des äußeren elektrischen Potentials von Metallen, die sich in Zimmerluft befinden, vor. Es lag nun die Annahme nahe, daß hierbei an den Metallen adsorbierte Gasschichten eine wesentliche Rolle spielen. Daraus ergab sich die Aufgabe einer experimentellen Nachprüfung, wobei gleichzeitig festgestellt werden sollte, welche Gase diese Temperaturabhängigkeit verursachen.

Theoretisch wird davon ausgegangen (3, 1), daß in einem Metall, in dem ein Temperaturgefälle aufrechterhalten wird, für die Elektronen elektrochemisches Gleichgewicht besteht. Aus der Gleichgewichtsbedingung läßt sich unter der Annahme, daß die Elektronen allein beweglich und potentialbestimmend sind, ableiten, daß der negative Temperaturkoeffizient $-d\psi/dT$ des äußeren elektrischen Potentials gleich dem Temperaturkoeffizienten dA/dT der Elektronenaustrittsarbeit ist. Anschließend (3, 2) wird der theoretische Zusammenhang zwischen den Temperaturkoeffizienten $d\psi/dT$ bzw. $d\varphi/dT$ des äußeren bzw. inneren elektrischen Potentials mit der Thermokraft π_{111}^E an einer metallischen Thermokette nachgewiesen:

$$\pi_{111}^E = \frac{d'A''\psi}{dT} - \frac{d_1\psi}{dT} + \frac{d_{11}\psi}{dT} = \frac{d'A''\varphi}{dT} - \frac{d_1\varphi}{dT} + \frac{d_{11}\varphi}{dT}.$$

An Hand eines Überblickes über neuere Bestimmungen von $d\psi/dT$ (4, 1) und von dA/dT (4, 2) an entgasten Metallen im Vakuum ergibt sich, daß beide unterhalb der Größenordnung von 10^{-4} Volt/Grad sind. Im Gegensatz dazu ist $d\psi/dT$ an in Zimmerluft befindlichen Metallen größer als 10^{-3} Volt/Grad (4, 3). Die Verschiedenheit der $d\psi/dT$ -Werte von entgasten Metallen im Vakuum und von mit Adsorptionsschichten behafteten Metallen steht ganz im Einklang mit der bekannten Tatsache, daß Adsorptionsschichten auch den Absolutwert des Voltapentials und der damit zusammenhängenden Elektronenaustrittsarbeiten stark beeinflussen können (4, 4).

Mit der Ionisationsmethode wird dies an Hand von eigenen Versuchen nachgeprüft.

Die eigenen Messungen an Metallen führen in wasserdampfhaltiger Luft zu $d\psi/dT$ -Werten von einigen Millivolt/Grad (6, 1), während in vollkommen trockner Luft sich $d\psi/dT \approx 0$ ergibt (6, 2). Vergleichsmessungen an denselben Metallen in wasserdampfhaltigem und trockenem Stickstoff ergeben praktisch dieselben Werte für $d\psi/dT$, die sich in feuchter und trockner Luft ergeben hatten (6, 3).

Die Versuchsergebnisse bestätigen die Annahme, daß der merkliche Temperaturkoeffizient des äußeren elektrischen Potentials ψ in wasserdampfhaltigen Gasen nur auf die Adsorption von Wasserdampf an den Metallen zurückzuführen ist. Die Ergebnisse in feuchter Luft stimmen gut mit denen anderer Autoren überein. Es wird auf die Notwendigkeit der Mitberücksichtigung von $d\psi/dT$ bei allen Voltapotentialmessungen in wasserdampfhaltigen Gasen, die nicht bei vollkommen konstanter Temperatur durchgeführt werden können, hingewiesen.

2. Problemstellung.

Voltapotentialmessungen an metallischen Zweiphasensystemen¹⁾, an Lösungen²⁾ und an Eiskristallen³⁾, lassen sich nicht immer, im Sinne einer idealen Forderung, bei vollkommen konstanter Temperatur durchführen. Daraus ergab sich des öfteren die Frage nach dem Verhalten des äußeren elektrischen Potentials ψ eines nicht im Vakuum befindlichen Metalles in einem Temperaturgefälle. Messungen von $d\psi/dT$ und des, wie unten erläutert, damit zusammenhängenden Temperaturkoeffizienten dA/dT der Elektronenaustrittsarbeit an entgasten Metallen im Vakuum ergeben, daß beide unterhalb der Größenordnung von 10^{-4} Volt/Grad sind (4, 1 und 4, 2). Ganz abweichend davon beträgt $d\psi/dT$ an Metallen in Zimmerluft einige Millivolt/Grad, also zwei Zehnerpotenzen mehr (4, 3).

Es liegt nun die Annahme nahe, daß das vergrößerte $d\psi/dT$ in Zimmerluft durch adsorbierte Gasschichten zustande kommt. Da die Gasadsorptionsschichten⁴⁾ das Oberflächenpotential χ ⁵⁾ und damit das äußere elektrische Potential ψ und die Elektronenaustrittsarbeit A verändern, könnte eine Abhängigkeit der Stärke und Art dieser Schichten von der Temperatur einen endlichen Temperaturkoeffizienten von ψ bedingen. Der Ausweg, Gasadsorption überhaupt zu vermeiden, indem man im Vakuum mißt, läßt sich nicht immer beschreiten. So kann man, wie oben erwähnt, Voltapotentiale von Lösungen²⁾ oder an Eiskristallen³⁾ natürlich nur in wasserdampf-

¹⁾ O. KLEIN und E. LANGE, Z. Elektrochem. 44 (1938) 542. ²⁾ O. KLEIN und E. LANGE, Z. Elektrochem. 43 (1937) 572. ³⁾ E. LANGE, Meteor. Z. 57 (1940) 429. ⁴⁾ E. DUBOIS, Ann. Physique 14 (1930) 627. ⁵⁾ E. LANGE, Handbuch der Experimentalphysik, XII, 2, S. 276.

haltiger Atmosphäre messen. Es war also nachzuprüfen, ob wirklich Adsorptionsschichten, insbesondere von Wasser, für das Auftreten eines endlichen Temperaturkoeffizienten verantwortlich sind.

3. Zusammenhang von $d\psi/dT$ mit der Austrittsarbeit A und der Thermokraft.

Zunächst möge im folgenden der theoretische Zusammenhang des Temperaturkoeffizienten $d\psi/dT$ des äußeren elektrischen Potentials eines Metalles mit dem Temperaturkoeffizienten dA/dT der Austrittsarbeit der hier potentialbestimmenden Elektronen einerseits und mit der Thermokraft einer das Metall enthaltenden Thermokette andererseits dargestellt werden.

3.1. Zusammenhang zwischen $d\psi/dT$ und dA/dT .

Befindet sich in einem homogenen Metall im Sinne von Abb. 1 ein Temperaturgefälle ($T_2 - T_1$), so ist anzunehmen, daß die hier potentialbestimmenden Elektronen zwischen den beiden Teilen 2 und 1 eine endliche Differenz ${}_2\mu_{\ominus} - {}_1\mu_{\ominus}$ der chemischen Potentiale¹⁾ besitzen. Dann wird sich, ungeachtet der durch die Einschnürung noch von 2 nach 1 stationär fließenden Wärme, durch Elektronenübergang, ebenso wie in einem isothermen elektrochemischen Zweiphasensystem²⁾, elektrochemisches Gleichgewicht einstellen. Die Gleichgewichtsbedingung¹⁾

$${}_2\eta_{\ominus} - {}_1\eta_{\ominus} = 0$$

führt zu:

$$\begin{aligned} {}_2\eta_{\ominus} - {}_1\eta_{\ominus} &= ({}_2\mu_{\ominus} + z_{\ominus}F{}_2\chi + z_{\ominus}F{}_2\psi) \\ &- ({}_1\mu_{\ominus} + z_{\ominus}F{}_1\chi + z_{\ominus}F{}_1\psi) = 0. \quad [1] \end{aligned}$$

Hieraus folgt mit $z_{\ominus} = -1$ ein Galvanipotential

$${}_2\varphi - {}_1\varphi = \frac{1}{F} ({}_2\mu_{\ominus} - {}_1\mu_{\ominus})$$

und ein Voltapotential

$${}_2\psi - {}_1\psi = \frac{1}{F} ({}_2\mu_{\ominus} - {}_1\mu_{\ominus}) - ({}_2\chi - {}_1\chi)$$

¹⁾ E. LANGE, Handbuch der Experimentalphysik, XII, 2, S. 276. ²⁾ J. LANGE und K. NAGEL, Z. Elektrochem. 41 (1935) 577.

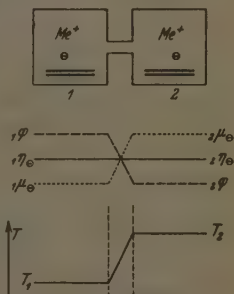


Abb. 1. Schematischer Verlauf des chemischen Potentials μ_{\ominus} , des inneren elektrischen Potentials φ und des elektrochemischen Potentials η_{\ominus} in einem Metall, dessen Teil 2 sich auf der Temperatur T_2 und dessen Teil 1 sich auf der Temperatur T_1 befindet.

zwischen der warmen Stelle 2 und der kälteren Stelle 1 des homogenen Metalles. Bezieht man diese Potentialdifferenz auf

$$T_2 - T_1 = dT = 1 \text{ Grad},$$

so ergibt sich als Temperaturkoeffizient des inneren elektrischen Potentials φ (auch thermoelektrischer Homogeneffekt¹⁾ genannt) entlang dem Temperaturgradienten $dT = 1$

$$\frac{d\varphi}{dT} = \frac{1}{F} \frac{d\mu_{\ominus}}{dT}. \quad [2]$$

Für den hier vor allem interessierenden Temperaturkoeffizienten des äußeren elektrischen Potentials ψ folgt:

$$\frac{d\psi}{dT} = - \frac{1}{F} \frac{d(-\alpha_c)}{dT} = - \frac{dA}{dT}, \quad [3]$$

wobei $-\alpha_c F$ die aufzuwendende Elektronenaustrittsarbeit²⁾ des Metalles darstellt. Zur Vereinfachung sei eingeführt:

$$-\frac{\alpha_c}{F} = A \text{ Volt.}$$

Man kann versuchen, den Zahlenwert von $d\varphi/dT$ unter der hier vielleicht ausreichenden Näherungsannahme abzuschätzen, daß sich die Elektronen in den beiden auf verschiedener Temperatur befindlichen Teilen desselben Metalles wie ein verschieden warmes Elektronengas verhalten, während das Molvolumen und die sicher vorhandene Wechselwirkung mit den Metallionen praktisch temperaturunabhängig seien. Entsprechend der damit gleichbedeutenden Aussage der LORENTZschen Theorie der Metalle³⁾ würde dann der Unterschied im Elektronendruck

$$p_2 - p_1 = \frac{R(T_2 - T_1)}{V}$$

einen (${}_2\mu_{\ominus} - {}_1\mu_{\ominus}$) gleichbedeutenden, reversiblen molaren Arbeitsbetrag ergeben von

$${}_2\mu_{\ominus} - {}_1\mu_{\ominus} = (p_2 - p_1)V = R(T_2 - T_1).$$

Unter Einbeziehung von Gleichung [2] würde man für den Temperaturkoeffizienten des inneren elektrischen Potentials

$$\frac{d\varphi}{dT} = \frac{1}{F} \frac{d\mu_{\ominus}}{dT} = R \approx 10^{-4} \text{ Volt Grad}$$

erhalten. Eine experimentelle Nachprüfung ist mangels Meßbarkeit von $d\varphi/dT$ nicht möglich.

¹⁾ C. BENEDICKS, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* 8 (1929) 25 bis 68. ²⁾ E. LANGE, *Handbuch der Experimentalphysik*, XII. 2, S. 276. ³⁾ H. A. LORENTZ, *Proc. Acad. Amsterdam* 7 (1905) 684.

Der Temperaturkoeffizient $d\psi/dT$ des äußeren elektrischen Potentials hängt mit $d\varphi/dT$ nach Gleichung [1] zusammen:

$$\frac{d\psi}{dT} = \frac{d\varphi}{dT} - \frac{d\chi}{dT}; \quad [4]$$

doch ist auch die Größe von $d\chi/dT$ unbekannt. Man kann also aus der Abschätzung für $d\varphi/dT$ nicht zu einer solchen für $d\psi/dT$ gelangen. Dagegen kann man den thermodynamischen Zusammenhang [3] zwischen den beiden meßbaren Größen $d\psi/dT$ und dA/dT

$$\frac{d\psi}{dT} = - \frac{dA}{dT}$$

an Hand von experimentellen Befunden nachprüfen, worauf weiter unten (4, 1 und 4, 2) eingegangen wird.

3. 2. Die Beziehung zwischen $d\psi/dT$ und der Thermokraft ¹⁾

sei an Hand des nebenstehenden Schemas (Abb. 2) abgeleitet. Der Temperaturabfall $dT = T_2 - T_1 = 1^\circ$ möge innerhalb der gestrichelten Linien erfolgen. Die EMK der Thermokette, die in diesem Fall wegen $dT=1$ gleich der Thermokraft ${}_{I,II}\varepsilon$ ist, ist definiert entweder als

$$\text{EMK} = {}_{I,II}\varepsilon = {}_I\varphi - {}_{II}\varphi$$

oder, Gleichheit der beiden Oberflächenpotentiale ${}_I\chi$ und ${}_{II}\chi$ vorausgesetzt:

$$\text{EMK} = {}_{I,II}\varepsilon = {}_I\psi - {}_{II}\psi.$$

Nun ist die Thermokraft ${}_{I,II}\varepsilon$:

$${}_{I,II}\varepsilon = {}_I A^{II}\psi_{T_2} + \frac{d {}_{II}\psi}{dT} - {}_I A^{II}\psi_{T_1} - \frac{d {}_I\psi}{dT}.$$

Hierbei bedeutet ${}_I A^{II}\psi_{T_1}$ das Voltapotentiale zwischen den Metallen I und II an der Lötstelle C bei der Temperatur T_1 und ${}_I A^{II}\psi_{T_2}$ das Voltapotentiale zwischen den Metallen I und II an der Lötstelle B bei der Temperatur $T_2 = T_1 + 1$. Für ihre Differenz kann man hier, wo $dT = 1$, den Temperaturkoeffizienten des Voltapotentiales ${}_I A^{II}\psi$ setzen. Das heißt:

$${}_{I,II}\varepsilon = \frac{d {}_I A^{II}\psi}{dT} - \frac{d {}_I\psi}{dT} + \frac{d {}_{II}\psi}{dT}. \quad [5]$$

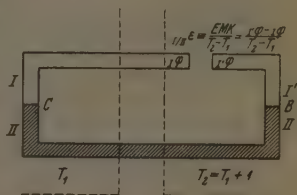


Abb. 2. Schema einer metallischen Thermokette aus den Metallen I und II. Der Temperaturabfall findet innerhalb der gestrichelten Linie statt.

¹⁾ E. LANGE, Handbuch der Experimentalphysik, XII, 2, S. 336

Ein ähnlicher Zusammenhang ergibt sich zwischen dem inneren elektrischen Potential φ und der Thermokraft, wobei $d^1\Delta^{\text{II}}\varphi/dT$ den Temperaturkoeffizienten des Galvanipotentials darstellt:

$$1/\Pi^{\text{E}} = \frac{d^1\Delta^{\text{II}}\varphi}{dT} - \frac{d_1\varphi}{dT} + \frac{d_{\text{II}}\varphi}{dT}. \quad [6]$$

Gleichung [5] und [6] zeigen, daß die elektrischen Potentialgefälle längs eines Temperaturgradienten wesentlich den (bisweilen außer acht gelassenen) Unterschied zwischen der Thermokraft einerseits und dem Temperaturkoeffizienten des Galvani- bzw. Voltapentials andererseits bedingen. Man muß also bei Messungen von $d\psi/dT$ für eindeutige Lage des Temperaturgefälles in dem auf $d\psi/dT$ zu untersuchenden Metall Sorge tragen. Gegebenenfalls muß die Thermokraft als Korrekturgröße beachtet werden.

4. Zusammenstellung einiger Zahlenwerte für die Temperaturabhängigkeit $d\psi/dT$ des äußeren elektrischen Potentials und die Temperaturabhängigkeit dA/dT der Elektronenaustrittsarbeit an reinen Metallen im Vakuum.

4.1. Der Temperaturkoeffizient $d\psi/dT$ des äußeren elektrischen Potentials ist nach verschiedenen im Vakuum anwendbaren Methoden gemessen worden. In Abb. 3 ist das bekannte Prinzip der Kondensatormethode¹⁾ und in Abb. 4 das der Methode der Kennlinienverschiebung²⁾, ein-

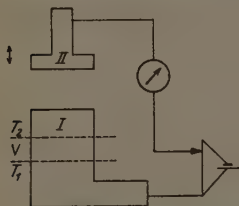


Abb. 3. Kondensatormethode zur Messung von $d\psi/dT$.

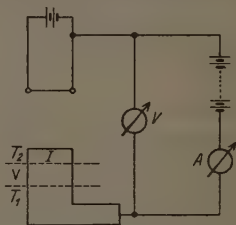


Abb. 4. Methode der Kennlinienverschiebung zur Messung von $d\psi/dT$.

schließlich des entscheidenden Temperaturgradienten in dem zu untersuchenden Metall, dargestellt. Abb. 5 bezieht sich auf eine von HÖRIG³⁾ angegebene Methode zur Bestimmung von $d\psi/dT$. Hierbei

¹⁾ E. LANGE, Handbuch der Experimentalphysik, XII, 2, S. 306. ²⁾ G. MÖNCH, Z. Physik 5 (1930) 633. ³⁾ H. HÖRIG, Ann. Physik 43 (1914) 525.

wird mit einem Quadrantenelektrometer die Verschiebung des elektrostatischen Potentials des einen Endes eines isoliert aufgestellten Metallstückes ermittelt, die durch geeignete Erwärmung des anderen Endes hervorgerufen wird. Aus dieser Verschiebung kann man, unter Berücksichtigung der Kapazitätsverhältnisse des gesamten Systems, $d\psi/dT$ berechnen. Einige der nach diesen Methoden gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

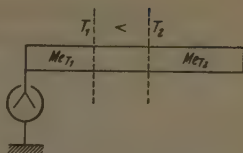


Abb. 5. Elektrostatistische Methode nach HÖRIG zur Messung von $d\psi/dT$.

Tabelle 1. Meßergebnisse für $d\psi/dT$ an entgasten Metallen im Vakuum.

Metall	$\frac{d\psi}{dT}$ Volt/Grad	Meßmethode	Autor
W	$+ 4 \cdot 10^{-5}$	Kondensatormethode	LANGMUIR ¹⁾
W	$- 6.2 \cdot 10^{-5}$	"	POTTER ²⁾
W	$- 6.0 \cdot 10^{-5}$	"	WATERMANN ³⁾
W	$- 40 \cdot 10^{-5}$	Kennlinienverschiebung	REIMANN ⁴⁾
Fe	$< 3 \cdot 10^{-5}$	"	MÖNCH ⁵⁾
Al	$< 3 \cdot 10^{-5}$	"	" ⁶⁾
Ag	$< 3.5 \cdot 10^{-5}$	Methode von HÖRIG	HÖRIG ⁶⁾
Ni	$< 3.5 \cdot 10^{-5}$	" " "	"

Es sei hier nicht nachgeprüft, ob bei allen diesen Messungen von $d\psi/dT$ der entscheidende Temperaturgradient, der theoretischen Forderung entsprechend, nur in dem zu untersuchenden Metall lag. Sollte dies unter Umständen nicht beachtet worden sein, so wäre eine störende Thermokraft zu erwarten. Eine deswegen anzubringende Korrektur würde in der Größenordnung von 10^{-6} Volt/Grad liegen, also die gefundenen Zahlenwerte nicht wesentlich verändern.

Einige dieser Zahlenwerte sind von den Autoren angegeben als Änderung der Elektronenaustrittsarbeit A . Ein von ihnen angegebener positiver Wert von dA/dT ist gleichbedeutend mit einem tatsächlich gefundenen negativen Wert von $d\psi/dT$.

¹⁾ D. B. LANGMUIR, nach einer Notiz von A. L. REIMANN, Proc. Roy. Soc. London (A) **163** (1937) 499. ²⁾ J. G. POTTER, Physic. Rev. (2) **56** (1936) 216.

³⁾ A. T. WATERMANN, Physic. Rev. (2) **51** (1937) 63. ⁴⁾ A. L. REIMANN, Proc. Roy. Soc. London (A) **163** (1937) 499. ⁵⁾ G. MÖNCH, Z. Physik **90** (1934) 433.

⁶⁾ H. HÖRIG, Ann. Physik **43** (1914) 525.

4, 2. Mittelbare Bestimmung von $d\psi/dT$ aus dA/dT .

Außer vorstehenden unmittelbaren Wegen zur Bestimmung von $d\psi/dT$ gibt es noch mittelbare Bestimmungsmethoden¹⁾, die sich

Tabelle 2. Der Temperaturkoeffizient dA/dT der Elektronenaustrittsarbeit aus licht- und glühelektrischen Messungen an entgaste Metallen im Vakuum.

Metall	$\frac{dA}{dT}$ Volt Grad	Meßmethode	Autor
Ag	$-4.1 \cdot 10^{-5}$	Messung der spektralen Verteilungskurve	WINCH ²⁾ .
Au	$-5.7 \cdot 10^{-5}$		MORRIS ³⁾ .
Pd	$-6.0 \cdot 10^{-5}$		DU BRIDGE und ROEHR ⁴⁾ .
Ta	$-10.0 \cdot 10^{-5}$	Messung der glühelektrischen Abkühlung	CARDWELL ⁵⁾ .
Ta	$+6.0 \cdot 10^{-5}$		KRÜGER und
W	$+6.0 \cdot 10^{-5}$		STABENOW ⁶⁾
Ba	$-2.2 \cdot 10^{-5}$	Methode von FOWLER	CASHMAN ⁷⁾
Ba	≈ 0	Messung des gesamten lichtelektrischen Stromes	SUHRMANN und
Be	≈ 0		DEPONTE ⁸⁾
Bi	≈ 0		SUHRMANN und
			SCHALLAMACH ⁹⁾

aus unmittelbaren Bestimmungsmethoden von dA/dT ergeben. In Tabelle 2 sind eine Reihe auf diese Weise gewonnener dA/dT -Werte von entgaste, im Vakuum befindlichen Metallen aufgeführt. Eine Gegenüberstellung der in den Tabellen 1 und 2 enthaltenen Werte ergibt übereinstimmend, daß ihre Größenordnung unterhalb 10^{-4} Volt/Grad bleibt. Die innerhalb derselben beobachteten Schwankungen nach Größe und sogar nach Vorzeichen sind offenbar auf die Ungenauigkeiten der angewandten Untersuchungsmethoden oder auf Undefiniertheiten der untersuchten Metalloberflächen zurückzuführen. Interessanterweise sind diese gefundenen Werte nicht größer als der in (3, 1) für $d\psi/dT$ abgeschätzte Wert.

¹⁾ J. H. DE BOER, Elektronenemission und Adsorptionerscheinungen, 1937. S. 12. ²⁾ R. P. WINCH, Physic. Rev. **37** (1931) 1269. ³⁾ L. W. MORRIS, Physic. Rev. **37** (1931) 1263. ⁴⁾ L. A. DU BRIDGE und W. W. ROEHR, Physic. Rev. **39** (1931) 99. ⁵⁾ A. B. CARDWELL, Physic. Rev. **38** (1931) 2041. ⁶⁾ F. KRÜGER und G. STABENOW, Ann. Physik **22** (1935) 713. ⁷⁾ R. J. CASHMAN und JAMISON, Bull. Amer. Phys. Soc. **11** (1936) 26. R. J. CASHMAN, Physic. Rev. **52** (1936) 246; **52** (1937) 512. ⁸⁾ R. SUHRMANN und R. J. DEPONTE, Z. Physik **86** (1933) 615. ⁹⁾ R. SUHRMANN und A. SCHALLAMACH, Z. Physik **91** (1934) 181.

4.3. Untersuchungen von $d\psi/dT$ an Metallen in wasserdampfhaltiger Luft.

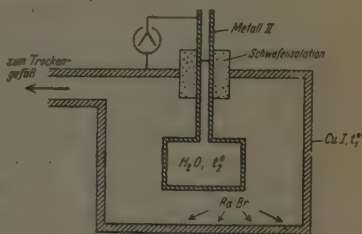
Abweichend von den vorstehenden Ergebnissen ergibt sich in wasserdampfhaltiger Luft ein merklicher Temperaturkoeffizient des äußeren elektrischen Potentials.

Bereits MURRAY¹⁾ bestimmte in Zimmerluft das Voltapotentiale von Gold von konstanter Temperatur (16° C) gegenüber verschiedenen Metallen, die durch Schmirgelung in Luft vorbehandelt waren und jeweils auf verschiedene Temperaturen gebracht werden konnten. Die Voltapotentiale der untersuchten Metalle gegen Gold und die aus den Messungen sich ergebenden $d\psi/dT$ -Werte dieser Metalle sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Ergebnisse von MURRAY für $d\psi/dT$ an Metallen in Zimmerluft.

Metall	Oberflächenbehandlung	$t_2 - t_1$	$\Delta\psi$ gegen Au-Platte bei $t_1 = t_2 = 16^\circ \text{C}$ in Volt	$\frac{d\psi}{dT}$ Volt Grad
Al	geschmirgelt	34	1·10	$4\cdot3 \cdot 10^{-3}$
Al	mit Alkohol gewaschen	24	1·30	$4\cdot5 \cdot 10^{-3}$
Zn	geschmirgelt	24	0·73	$-1\cdot3 \cdot 10^{-3}$
Sn	„	24	0·52	$-1\cdot0 \cdot 10^{-3}$
Ag	„	24	0·12	$-0\cdot7 \cdot 10^{-3}$
Cu	„	24	0·04	klein
Cu	„	44	0·04	$-1\cdot5 \cdot 10^{-3}$
CuO	—	24	0·11	$-1\cdot6 \cdot 10^{-3}$

Ähnliche Messungen stammen von MCHENRY²⁾. In einer in Abb. 6 skizzierten Apparatur hat er Voltapotentiale von Kupfer von konstanter Temperatur gegen verschiedene Metalle II mit der Ionisationsmethode gemessen. Diese Metalle wurden in mit Na getrockneter Luft durch Einfüllen von Wasser auf verschiedene

Abb. 6. Meßeinrichtung von MCHENRY zur Bestimmung von $d\psi/dT$.

¹⁾ E. MURRAY, Philos. Mag. 45 (1898) 398.
²⁾ J. J. MCHENRY, Philos. Mag. 3 (1927) 857.

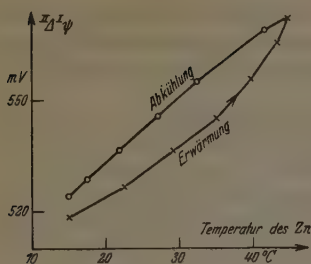


Abb. 7. Abhängigkeit des Voltapentials von Zn gegen Cu von der Temperatur des Zn, bei konstanter Temperatur des Cu, in Luft.

Temperaturen gebracht. Der in Abb. 7 dargestellte, hysteresis-artige Verlauf bei Erwärmung und Abkühlung bestätigt wohl die Auffassung, daß die in Tabelle 4 zusammengestellten Ergebnisse von MCHENRY ähnlich denen von MURRAY zu beurteilen sind: Da sie vorher in Zimmerluft geschmirgelt waren, muß man adsorbierte Wasserhäute annehmen, die später kaum durch die trockne Luft allein beseitigt wurden.

Tabelle 4. Ergebnisse von MCHENRY für $d\psi/dT$ an ungenügend getrockneten Metallen.

Metall II	$\Delta\psi$ bei $t_2 = t_1$	t_1 ° C	$(t_2 - t_1)$	$\frac{d\psi}{dT}$ Volt/Grad
Cu	0.040	12	40	$-0.67 \cdot 10^{-3}$
Al	0.680	8	40	$+4.6 \cdot 10^{-3}$
Sn	0.342	8	30	$+1.2 \cdot 10^{-3}$
Zn	0.520	12	23	$+3.2 \cdot 10^{-3}$

4. 4. Folgerungen aus den angeführten experimentellen Ergebnissen.

Während also die unter 4. 1 zusammengestellten Werte für $d\psi/dT$ an entgasten Metallen im Vakuum unterhalb der Größenordnung von 10^{-4} Volt/Grad bleiben, findet man unter Versuchsbedingungen, wo Adsorptionsschichten nicht ausgeschlossen sind, $d\psi/dT$ -Werte von mehreren Millivolt/Grad. Dies würde ganz im Einklang mit der bekannten Tatsache stehen, daß Adsorptionsschichten auch den Absolutwert des Voltapentials und der damit zusammenhängenden Elektronenaustrittsarbeiten stark beeinflussen können¹⁾. Von geschichtlichem Interesse ist die hieraus gezogene²⁾, inzwischen allerdings als irrtümlich erkannte Schlußfolgerung³⁾, daß die Voltapotentiale zwischen den Metallen und damit die Unterschiede der Elektronenaustrittsarbeiten nur durch Wasserdampfadsorption bedingt seien und

¹⁾ E. DUBOIS, Ann. Physique 14 (1930) 627. ²⁾ F. KRÜGER und W. SCHULZ, Ann. Physik 26 (1936) 308. ³⁾ B. GYSAE und S. WAGNER, Z. Physik 110 (1938) 145.

bei vollständiger Beseitigung derselben verschwinden würden. Immerhin blieb die Frage offen, ob die größeren dv/dT -Werte in Zimmerluft durch Adsorption von Wasserdampf verursacht sind.

5. Meßeinrichtung.

Für die Messung stand dieselbe Meßeinrichtung nach der Ionisationsmethode zur Verfügung, die schon früher für die Bestimmung der Voltpotentiale metallischer Zweiphasensysteme¹⁾ ver-

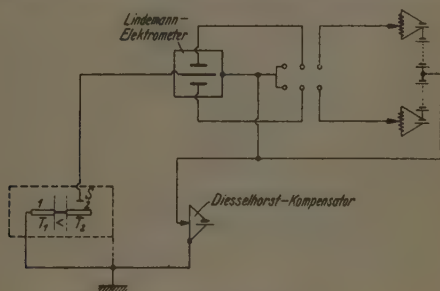


Abb. 8. Schaltschema.

wendet wurde. Abb. 8 zeigt das Schaltschema. Als radioaktive Sonde diente eine Kupfer-Poloniumsonde S . Die Versuchsanordnung geht aus Abb. 9 hervor. Al_1 und Al_2 stellen zwei voneinander isolierte Aluminiumunterlagen dar, von denen Al_1 von einer darunter befindlichen, von kaltem Alkohol durchspülten Kühlvorrichtung auf Zimmertemperatur t_1 und Al_2 durch einen elektrischen Glaseheizer auf höherer Temperatur t_2 gehalten werden konnte. Die Temperaturdifferenz ($t_2 - t_1$) konnte durch ein Kupferkonstantanthermoelement bestimmt werden, dessen Lötstellen an Al_1 und Al_2 angebracht waren. Auf Al_1 und Al_2 konnten die zu untersuchenden Metallbleche ange-

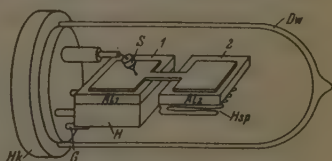


Abb. 9. Skizze der Meßeinrichtung.

¹⁾ O. KLEIN und E. LANGE, Z. Elektrochem. 44 (1938) 542.

bracht werden, die zwischen den Teilen 1 und 2 zur Verminderung der unvermeidlichen Wärmeleitung, wie aus Abb. 9 ersichtlich, eine Einschnürung aufwiesen. Die ganze Anordnung war von einem DEWAR-gefäß *Dw* umgeben, das waagrecht bis zum Holzklotz *Hk* verschiebbar angebracht war und eine gewisse Wärmeisolation und Gasabdichtung gegenüber der Zimmerluft darstellte. Durch das Glasrohr *G* konnten beliebige Gase in die Apparatur eingeleitet werden. Die hochisolierte Sonde *S* war in einem Metallrohr waagrecht verschiebbar so angeordnet, daß sie abwechselnd über die beiden Metallflächen 1 und 2 gebracht werden konnte. Sie befand sich im allgemeinen über dem kalten Teil 1 und wurde nur jeweils für die Messung für einige Sekunden über den wärmeren Teil 2 gebracht. Dadurch und durch die Anbringung eines kleinen Kupferklotzes an der Sonde, zur Vergrößerung der Wärmekapazität, sollte erreicht werden, daß diese sich praktisch immer auf der konstanten Temperatur t_1 befand. Nur durch Konstanthaltung der Sondentemperatur wurde erreicht, daß wirklich bloß die Temperaturveränderlichkeit des äußeren elektrischen Potentials ψ der zu untersuchenden Metalle gemessen und gleichzeitige Temperatureinflüsse auf das χ -Potential der Sonde vermieden wurden.

Die einzuleitenden Gase wurden mit Silicagel und Phosphor-pentoxyd getrocknet. Der verwendete Bombenstickstoff war zur weitgehenden Beseitigung des Sauerstoffs durch mehrere Gefäße mit Pyrogalllösung geschickt worden¹⁾.

Die Oberflächen der Metallblättchen wurden vor der Messung durch Raspeln mit einer kleinen rotierenden Stahlraspel, wie sie in der Zahntechnik Verwendung findet, in derselben Atmosphäre gereinigt, in der auch die Messungen stattfanden. Nach dem Raspeln wurde bis zum Beginn der Messungen 1 Stunde gewartet, um die erfahrungsgemäß nach dem Raspeln einsetzenden Rekristallisationserscheinungen²⁾ zuvor ganz abklingen zu lassen und damit während der Messungen einen dadurch bedingten Gang zu vermeiden. Um bei den Messungen des Temperatureinflusses von vorhandenen örtlichen Verschiedenheiten des ψ -Potentials frei zu sein, wurde mit Hilfe zweier Anschläge erreicht, daß die Sonde immer über den gleichen Stellen des zu untersuchenden Metalles stand. Die schon bei Temperaturgleichheit beobachteten Unterschiede im ψ -Potential von 1

¹⁾ A. KLEMENC, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, 1938.

und 2 änderten sich auch durch die vorübergehende Temperaturerhöhung von 2 nicht und lagen innerhalb des zu erwartenden Schwankungsbereiches¹⁾. Dabei betrug die Meßgenauigkeit eines ψ -Wertes 3 mV.

6. Ergebnis der Messungen von $d\psi/dT$ an Metallen in verschiedenen Gasen.

6.1. Meßwerte von $d\psi/dT$ in wasserdampfhaltiger Luft.

Zunächst wurde $d\psi/dT$ für eine Reihe von Metallen in Zimmerluft von etwa 80% Feuchtigkeitsgehalt untersucht. Die in Tabelle 5 zusammengestellten Metalle wurden zuvor in derselben Zimmerluft abgeraspelt. Nach Abklingen der Rekristallisationserscheinungen wurde 2 durch die darunter befindliche Heizspirale langsam erhitzt. Nach Erreichung der maximalen Temperatur t_2 ließ man 2 langsam wieder abkühlen. Es wurde bei den Temperaturgrenzwerten t_1 und t_2 solange gewartet, bis sich der Gleichgewichtswert von ${}_2\psi$ einstellen konnte. 1 befand sich während der Messung immer auf der konstanten Temperatur t_1 . Die Sonde war während der Messung, dank der oben (5) angegebenen Vorsichtsmaßregeln, ebenfalls auf der konstanten Tem-

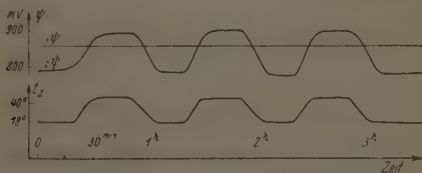


Abb. 10. Verlauf von ${}_2\psi$ des Al in Abhängigkeit von der Temperatur t_2 in feuchter Luft.

peratur t_1 . In Abb. 10 zeigt die obere Kurve den Verlauf von ${}_2\psi$ in Abhängigkeit von den in der unteren Kurve dargestellten Temperaturen. Die unter diesen Versuchsbedingungen beobachteten verhältnismäßig großen, durch Temperaturerhöhung hervorgerufenen Änderungen von ${}_2\psi$ sind in Spalte 7 und die daraus berechneten $d\psi/dT$ -Werte in Spalte 11 der Tabelle 5 zusammengestellt.

¹⁾ O. KLEIN und E. LANGE, Z. Elektrochem. 44 (1938) 542.

Tabelle 5. Eigene Meßergebnisse für ${}_2\psi$ und $d\psi/dT$ in trockner und feuchter Luft und N_2 -Atmosphäre.

Metall	ψ_3 bei $t_3 = 18^\circ \text{C}$ in Millivolt			$N_2 + H_2O$	$(t_2 - t_1)^\circ \text{C}$	in Zimmer- luft	in trockener Luft	$N_2 + H_2O$	N_2	in Zimmer- luft	in Zimmer- luft	$\frac{d\psi}{dT}$ Volt/Grad
	in Zimmer- luft	in getrock- neter Luft	N_2	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Al	900 +	850 +	900 +	920 +	30	120 +	0	85 +	0	0'004 +	0'003 +	
Zn	600 +	570 +	600 +	620 +	30	70 +	0	70 +	0	0'0023 +	0'0023 +	
Au	20 +	20 +	20 +	30 +	30	50 +	0	50 +	0	0'0016 +	0'0016 +	
Fe	110 +	110 +	90 +	60 +	30	25 +	0	10 +	0	0'001 +	0'0003 +	
Ag	150 -	100 -	120 -	120 -	30	30 -	0	30 -	0	0'001 -	0'001 -	
Cu	50 -	50 -	40 -	50 -	30	30 -	0	30 -	0	0'001 -	0'001 -	

6, 2. Messung in trockner Luft.

Es tauchte nun die Vermutung auf, daß der merkliche Temperaturkoeffizient $d\psi/dT$ in Zimmerluft auf adsorbierten Wasserdampf zurückzuführen sei. Zur Klärung dieser Frage wurden an denselben Metallen die $d\psi/dT$ -Werte unter vollkommenem Ausschluß von Feuchtigkeit bestimmt. Hierzu wurden die Metalle bereits zuvor in scharf getrockneter Luft abgeraspelt und dann, ohne mit Feuchtigkeit in Berührung gekommen zu sein, gemessen. Wie erwartet und aus Spalte 8 der Tabelle 5 ersichtlich, trat dann bei Temperaturveränderung von 2 keine außerhalb der Meßgenauigkeit liegende Änderung von ${}_2\psi$ auf. Dies entspricht den oben erwähnten (4, 1), im Vakuum an entgasten Metallen festgestellten Befunden für $d\psi/dT$. Bei einer Meßgenauigkeit von 3 mV ergibt sich:

$$d\psi/dT < 1 \cdot 10^{-4} \text{ Volt/Grad.}$$

6, 3. Vergleichsmessungen in Stickstoff.

Anschließend an die oben angeführten Versuche (6, 1 und 6, 2) in feuchter und trockner Luft wurden nun noch einige Vergleichsmessungen in H_2O -haltigem und trockenem Stickstoff durchgeführt. Wie in Spalte 9, 10 und 12 der Tabelle 5 zusammengestellt, ergibt sich in Stickstoff ein ganz entsprechendes Bild für den Einfluß von Wasserdampf.

7. Erörterung der Versuchsergebnisse.

Die im Abschnitt 6 zusammengestellten Meßergebnisse für $d\psi/dT$ in feuchter und trockner Luft und Stickstoffatmosphäre zeigen offensichtlich, daß die in der Größenordnung von 10^{-3} Volt/Grad liegenden $d\psi/dT$ -Werte feuchter Systeme auf H_2O -Adsorption zurückzuführen sind; denn das $d\psi/dT \approx 0$ trockner Systeme entspricht den im Vakuum

Tabelle 6. Vergleich von in (feuchter) Zimmerluft gemessenen Werten von $d\psi/dT$ nach verschiedenen Autoren.

	Eigene Messung	McHENRY	MURRAY
Al	+0'004	+0'0046	+0'0043
Zn	+0'0023	+0'003	+0'0013
Au	+0'0016	—	—
Fe	+0'001	—	—
Sn	—	+0'0012	—0'001
Ag	—0'001	—	—0'0007
Cu	—0'001	—0'0007	klein

erhaltenen Befunden. Aus der Gegenüberstellung (Tabelle 6) der neuen Befunde mit früheren Ergebnissen für $d\psi/dT$, die unter nicht völligem Ausschluß von Wasseradsorption gewonnen worden sind, geht nicht nur gleiches Vorzeichen, sondern sogar eine verhältnismäßig gute quantitative Übereinstimmung hervor. Da auch die $d\psi/dT$ -Werte von McHENRY in derselben Größenordnung liegen, ist anzunehmen, daß auch bei ihm adsorbierte Wasserhäute, trotz Anwendung von trockner Luft während der Messung, vorhanden waren, die von der Vorbehandlung in Zimmerluft herrühren dürften.

Der ideale Nachweis, daß Wasserdampf den endlichen Temperaturkoeffizienten $d\psi/dT$ des äußeren elektrischen Potentials verursacht, wäre natürlich ausgehend vom Vakuum beim Zutritt von reinem Wasserdampf zu führen. Demgegenüber könnten bei den in Luft ausgeführten Messungen, außer dem Wasserdampf, noch der Stickstoff und der Sauerstoff eine Änderung des Voltapentials und einen merklichen Temperaturkoeffizienten von ψ verursachen. Da aber bekanntlich der Stickstoff bei den untersuchten Metallen nicht wesentlich adsorbiert wird¹⁾, hätte in Luft außer dem H_2O nur noch die Adsorption von Sauerstoff $d\psi/dT$ mitbeeinflussen können. Da nun bei den Vergleichsmessungen in weitgehend sauerstofffreiem Stickstoff die gleichen Unterschiede von $d\psi/dT$ im feuchten und trocknen System

¹⁾ J. H. DE BOER, loc. cit., S. 106.

auftraten, kann dies als Nachweis gelten, daß die Anwesenheit von H_2O -Dampf die wesentliche Ursache für das Auftreten größerer $d\psi/dT$ -Werte ist.

Das in vorliegender Arbeit untersuchte Verhalten von ψ von Metallen in wasserdampfhaltiger Luft in einem Temperaturgefälle ist praktisch wichtig bei allen Voltapotentialmessungen in wasserdampfhaltigen Gasen, die nicht bei konstanter Temperatur durchgeführt werden können. Bei allen diesen Messungen ist ein $d\psi/dT$ in der Größenordnung von 10^{-3} Volt/Grad sinngemäß zu berücksichtigen.

Bei der Durchführung der Arbeit wurden Apparaturen verwendet, die in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt wurden. Der eine von uns (H.L.) gestattet sich, der JUSTUS-LIEBIG-Gesellschaft für eine gewährte Studienbeihilfe zu danken.

Erlangen, Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität.

22. April 1941.

Zur Kenntnis der Hochtemperatur-Modifikation der Cellulose (Cellulose IV).

Von

Kurt Heß und Heinz Kießig.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 41.)

Cellulosepräparate, deren Gitter durch Schwingmahlen zerstört ist, liefern beim Erhitzen in Wasser oder Glycerin auf 200° eine Cellulosemodifikation (Hochtemperatur-Cellulose oder Cell IV genannt), deren Gitter mit dem des von HUTINO und SAKURADA sowie von KUBO beobachteten Umwandlungsproduktes übereinstimmt, das durch Behandeln von mercerisierten Cellulosefasern in Wasser oder Glycerin bei 250° gewonnen wird. Es werden die Gitterdimensionen bestimmt und mit denen der nat. Cellulose verglichen. Die Annahme der genannten Autoren, daß diese Cellulosemodifikation in der Natur vorkommt, wird widerlegt.

1. Einleitung.

Von verschiedenen Seiten ist angenommen worden, daß die Umwandlung von nat. Cellulose in Hydratcellulose in dem Sinne reversibel verläuft, daß das Gitter der Hydratcellulose beim Erhitzen auf höhere Temperatur in das Gitter der nat. Cellulose übergeht. Nach K. H. MEYER und N. P. BADENHUIZEN¹⁾ sowie T. KUBO und K. KANAMARU²⁾ vollzieht sich diese Umwandlung ohne weiteres durch Erhitzen von Hydratcellulose in Wasser oder Glycerin auf über 200°, während nach einem von K. HESS und J. GUNDERMANN³⁾ angegebenen Vorgang die Umwandlung über eine Ammoniakcellulose und eine daraus hervorgehende ammoniakfreie dritte Cellulosemodifikation (Cell III) durch Erhitzen in Wasser auf 200° erfolgt. Zur Erkennung der Umwandlung steht bisher ausschließlich nur das Röntgendiagramm zur Verfügung, in dem als Maß für die Umwandlung die Abnahme bzw. das Verschwinden der charakteristischen Interferenz A_0 der Hydratcellulose ($d = 7.36 \text{ \AA}$) und das Auftreten von A_1 ($d = 5.98 \text{ \AA}$) und A_2 ($d = 5.36 \text{ \AA}$) der nat. Cellulose gilt.

K. HUTINO und J. SAKURADA⁴⁾ haben zum erstenmal darauf hingewiesen, daß die angegebenen Interferenzen des Erhitzungsproduktes

¹⁾ K. H. MEYER und N. P. BADENHUIZEN, *Nature* **140** (1937) 281. ²⁾ T. KUBO und K. KANAMARU, *Z. physik. Chem. (A)* **182** (1938) 341. ³⁾ K. HESS und J. GUNDERMANN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **70** (1937) 1788. ⁴⁾ K. HUTINO und J. SAKURADA, *Naturwiss.* **28** (1940) 577.

von Hydratcellulose nicht exakt mit denen der nat. Cellulose übereinstimmen, indem an Stelle der Doppelinterferenz A_1A_2 der nat. Cellulose in dem erhitzten Produkt nur eine einzige Interferenz mit $d = 5.61 \text{ \AA}$ auftritt, die also zwischen A_1 und A_2 der nat. Cellulose liegt. Da anzunehmen ist, daß diese Änderung dadurch zustande kommt, daß in dem Erhitzungsprodukt durch geringfügige Veränderungen der Netzebenenabstände die Interferenzen A_1 und A_2 der nat. Cellulose zusammenfallen, so ergibt sich für das Gitter des Erhitzungsproduktes eine tetragonale Gitterzelle mit den Achsen $a = 7.95 \text{ \AA}$ und $b = 10.2 \text{ \AA}$ statt der monoklinen Gitterzelle der nat. Cellulose. Außerdem ist den Autoren aufgefallen, daß die meridiante Interferenz II_0 im Diagramm des Erhitzungsproduktes wesentlich stärker als bei der nat. Cellulose ist. HUTINO und SAKURADA sprechen daher von einer neuen Modifikation der Cellulose (Cell IV).

In teilweiser Übereinstimmung mit den Ergebnissen von HUTINO und SAKURADA findet jetzt auch T. KUBO¹⁾, daß das Gitter der nat. Cellulose bei der in Frage stehenden Hitzeumwandlung nicht exakt zurückgebildet wird, sondern daß statt der beiden Reflexe A_1 und A_2 der nat. Cellulose nur ein einziger Reflex auftritt. KUBO gibt für das Umwandlungsprodukt für Hydratcellulose „nat. Cellulose“ eine monokline Gitterzelle mit den Achsen $a = 8.05 \text{ \AA}$, $b = 10.3 \text{ \AA}$, $c = 7.98 \text{ \AA}$ und $\beta = 89.0^\circ$ an. Der Unterschied gegenüber der von HUTINO und SAKURADA ermittelten tetragonalen Zelle beträgt nur wenig mehr als 1% für die a -Achse, während die Werte für die c -Achse praktisch übereinstimmen. Da $\sin 89.0^\circ = 0.99985$, also fast Eins ist, kann zwischen 89° und 90° nicht mehr unterschieden werden.

T. KUBO versucht überdies, durch Röntgenaufnahmen an höher orientierter Cellulose (B -Cellulose) nachzuweisen, daß A_1 beim Erhitzungsprodukt auf Überlagerung durch Reflexe zweier zueinander senkrecht stehender Netzebenenscharen beruht. Aus den wiedergegebenen Röntgenbildern (Abb. 4a und 5a auf S. 302 der KUBO-schen Arbeit) geht allerdings nicht hervor, inwieweit diese Erwartung experimentell bestätigt ist. In Übereinstimmung mit HUTINO und SAKURADA stellt auch KUBO beim Erhitzungsprodukt eine erhöhte Intensität der zweiten Ordnung des Basisreflexes fest und findet durch Schwenkaufnahmen an faserigen Umwandlungsprodukten (aus mercerisierter Ramie) um die Achse senkrecht zur Faserichtung, daß die

¹⁾ T. KUBO, Z. physik. Chem. (A) 187 (1940) 297.

Intensität dieser Interferenz praktisch so groß ist, wie die Intensität der vierten Ordnung, die bei der nat. Cellulose sehr viel stärker ist als die der zweiten Ordnung (weiteres hierzu vgl. S. 240).

Während SAKURADA und HUTINO in dem Umwandlungsprodukt eine neue Cellulosemodifikation erkannt haben, hält offenbar T. KUBO noch an der Vorstellung fest, daß es sich in dem Umwandlungsprodukt um eine Rückverwandlung in nat. Cellulose handelt. Bei der Betrachtung mehrerer natürlicher Cellulosearten stellte T. KUBO fest, daß viele keinen Doppelreflex A_1A_2 wie bei Ramie erkennen lassen, sondern nur einen einfachen Reflex aufweisen und nahm daher an, daß es sich hier um das gleiche Gitter wie bei dem Erhitzungsprodukt handelt.

Gelegentlich der Untersuchung über die Rekristallisation von Mahlprodukten von Cellulose sind auch wir wieder dem bei hoher Temperatur entstehenden Cellulosegitter begegnet¹⁾, wobei infolge der dabei erhaltenen scharfen Interferenzen weitere Aussagen über diese Celluloseumwandlung möglich wurden, über die im folgenden berichtet wird.

2. Das Gitter der Hochtemperatur-Cellulose.

Es war festgestellt worden, daß bereits nach kurzem Mahlen von nat. Cellulosefasern das Röntgendiagramm infolge Gitterstörung verschwindet, und daß derartige Produkte wieder leicht in den gittergeordneten Zustand, z. B. bei der Behandlung mit Wasser, zurückverwandelt werden können. Dabei treten bei Raumtemperatur und bei 100° die Interferenzen der Hydratcellulose, bei 200° die Interferenzen einer als Hochtemperaturcellulose bezeichneten Modifikation der Cellulose auf. Daß es sich in den bei hoher Temperatur rekristallisierten Präparaten tatsächlich noch um Cellulose handelt, geht daraus hervor, daß das Umwandlungsprodukt nach Auflösen in Kupferoxydammoniak und Fällen mit Säuren Hydratcellulose zurückbildet, die sich durch das Röntgendiagramm identifizieren läßt. Beim Erhitzen tritt lediglich ein Abbau zu Präparaten geringer Viscosität ein ($[\eta] = 0.27^2$) nach einhalbstündigem Erhitzen auf 200° in Wasser gegenüber dem gemahlänen Ausgangsprodukt $[\eta] = 1.73$; die Viscosität des Erhitzungsproduktes entspricht etwa der der kristallisierten Grenz-

¹⁾ K. HESS, H. KIESSIG und J. GUNDERMANN, Z. physik. Chem. (B) 50 (1941) 1.

²⁾ Über die Bedeutung von $[\eta]$ vgl. W. PHILIPPOFF und K. HESS, Z. physik. Chem. (B) 31 (1936) 237.

dextrine). Bei der Behandlung der Mahlprodukte in Glycerin bei 200° wird ebenfalls Hochtemperaturcellulose erhalten. Zur exakten Ausmessung wurde das bei 200° behandelte Mahlprodukt in Mischung mit Aluminiumpulver aufgenommen (Abb. 1). Das Diagramm ist durch zwei scharfe intensive Interferenzen charakterisiert, deren Ausmessung die Netzebenenabstände

$$d_1 = 5.67 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad d_2 = 3.95 \text{ \AA}$$

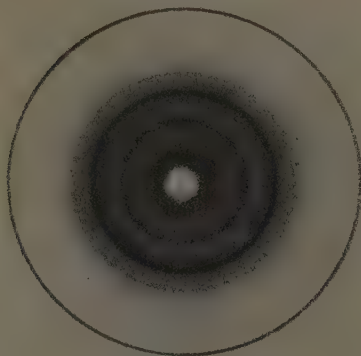


Abb. 1. Röntgendiagramm der Hochtemperaturcellulose aus schwinggemahlenem Fichtenzellstoff vermischt mit *Al*-Pulver; die beiden äußeren Interferenzringe entsprechen dem *Al* (*Cu-K_α*-Strahlung, Abstand 38 mm).

ergibt. Unter der Annahme, daß die innere Interferenz durch ein Zusammenfallen der Interferenzen A_1 und A_2 von nat. Cellulose entstanden ist, ergibt sich für die Umwandlung der in Abb. 2 dargestellte Grundriß der Gitterzelle der Hochtemperaturcellulose (*T*-Cell), dem zum Vergleich der Grundriß der Gitterzelle der nat. Cellulose gegenübergestellt ist. Es wird für die *T*-Cell ein rhombisches Gitter mit den Werten

$$a = 8.14 \text{ \AA}, \quad b = 10.3 \text{ \AA}, \quad c = 7.90 \text{ \AA}$$

gefunden. Die Basisfläche beträgt 64.3 \AA^2 und stimmt praktisch mit dem Wert der Basisfläche für nat. Cellulose von 64.2 \AA^2 überein.

Aus dem Vergleich der Netzebenenabstände der *T*-Cell mit denen der Präparate von HUTINO und SAKURADA bzw. KUBO geht hervor, daß es sich um identische Gitter handelt. Die scharfe Ausbildung der Interferenzen der *T*-Cell bei den Mahlprodukten gestattet eine exakte Ausmessung der beiden Hauptinterferenzen, wodurch sich ergibt, daß die Gitterzelle nicht exakt tetragonal entsprechend der Angabe von HUTINO und SAKURADA ist, sondern schwach rhombisch mit den oben angegebenen Werten.

Mit den von KUBO für das Umwandlungsprodukt angegebenen Werten stimmen unsere Ausmessungen gut überein, wenn man berücksichtigt, daß die von KUBO angegebene Abweichung von β (89° statt 90°) weit innerhalb der Meßgenauigkeit liegt.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied in den Diagrammen der *T*-Cell und der nat. Cellulose macht sich besonders in den Pulveraufnahmen der rekristallisierten Mahlprodukte und an den Aufnahmen von Zellstoff mit regelloser Verteilung bemerkbar.

Während in Diagrammen der nat. Cellulose der Reflex (040) stets deutlich erkennbar und scharf ist (vgl. Abb. 3), tritt bei der *T*-Cell an Stelle dieses Reflexes nur ein schwacher, breiter Schwärzungsring auf, der wahrscheinlich durch Überlagerung von verschiedenen Interferenzen zustande kommt (vgl. in Abb. 1 den Schwärzungsring unmittelbar innerhalb des intensiven *h*l-Ringes).

Dieser Unterschied ist besonders geeignet, um die Annahme von T. KUBO zu prüfen, nach der in einigen Cellulosearten z. B. Huf-lattich, Nadelbaum, Buche, Weizenstroh und Schilf die in Frage stehende Cellulosemodifikation in natürlichem Zustande vorkommen

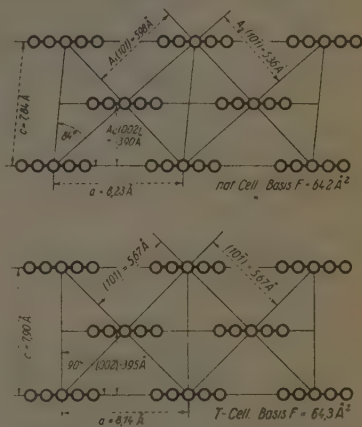


Abb. 2. Grundriß der Gitterzelle der Hochtemperaturcellulose (unteres Bild) im Vergleich mit dem Grundriß der Gitterzelle der nat. Cellulose.

soll. Dabei können wir zunächst die Angabe von KUBO bestätigen, daß in den Röntgenbildern von Zellstoffen (es wurden Zellstoffe aus Fichte, Buche, Roggenstroh und Flachs untersucht) an Stelle der Doppelinterferenz A_1A_2 von nat. Cellulose eine einzige allerdings unscharfe Interferenz vorliegt (Abb. 3). In diesen Fällen ist aber die vierte Ordnung der Basisinterferenz deutlich als scharfer Ring zu erkennen, wie in Abb. 3. Es ist daher zu folgern, daß die in den Diagrammen der genannten Zellstoffe nicht erkennbare Aufteilung der Interferenzen A_1 und A_2 nicht auf die Anwesenheit der neuen Cellulosemodifikation, sondern auf eine durch Gitterstörung hervorgerufene Unschärfe dieser beiden Interferenzen zurückzuführen ist, die wahrscheinlich auf die Anwesenheit von Nichtcellulosestoffen beruht. Es wurde festgestellt, daß durch Extraktion derartiger Fasern mit 7,5 gew.-%iger Natronlauge bei Raumtemperatur Fasern gewonnen werden, die nunmehr die Aufteilung der beiden Interferenzen deutlich zeigen (vgl. Abb. 4).

Demgegenüber ist die innere Interferenz bei den aus dem Mahlen der Cellulose erhaltenen *T*-Cell so scharf, daß eine Aufteilung in zwei Interferenzen ausgeschlossen ist.

Diese Feststellungen führen zu dem eindeutigen Schluß, daß das von KUBO angenommene natürliche Vorkommen von *T*-Cell nicht zu Recht besteht, sondern daß die *T*-Cell-Modifikation nur künstlich gewonnen werden kann¹⁾. Man kann daher auch nicht von zwei in der Natur vorkommenden Celluloseotypen (Ramietyp und Huflattich-typ) sprechen.

Nachdem die neue Cellulosemodifikation ausschließlich durch Erhitzen auf hohe Temperatur gewonnen werden kann, schlagen wir vor, sie als Hochtemperaturcellulose (*T*-Cell) zu bezeichnen und diese Bezeichnung neben der von HUTINO und SAKURADA gewählten Bezeichnung Cellulose IV beizubehalten.

3. Der Umwandlungsmechanismus bei den Cellulosemodifikationen.

Wie oben bereits erwähnt wurde, hat T. KUBO festgestellt, daß der Reflex (020) mit gleicher Intensität wie der Reflex (040) auftritt, woraus gefolgert werden muß, daß bei der Umwandlung von Hydrat-cellulose in *T*-Cell nicht nur eine Querverschiebung der Celluloseketten, sondern auch eine Verschiebung der Atomlagen in Richtung

¹⁾ Auch HUTINO und SAKURADA sind der Auffassung, daß Stroh und gewisse Holzarten das Röntgendiagramm der *T*-Cell zeigen.



Abb. 3. Röntgendiagramm von Fichtenzellstoff bei regelloser Verteilung: A_1 und A_2 nicht aufgeteilt (innerer breiter Ring), (0 4 0) scharf (äußerster Ring).



Abb. 4. Röntgendiagramm von Fichtenzellstoff nach Extraktion mit 7.5 Gew.-% $NaOH$ bei 20° .

der Celluloseketten auftritt. Die für den Umwandlungsmechanismus wichtige Beobachtung wird von KUBO durch die Annahme erläutert, daß sich bei der Umwandlung einerseits die Ketten in Richtung der Faserachse gegeneinander verschieben und andererseits die Stellung der Hydroxylgruppe mit dem Sauerstoffatom 5 wegen der freien Drehbarkeit um die Achse C_5-C_6 verschieden ist. Nach dieser Vorstellung ist in der isoliert gedachten Cellulosekette die seitlich herausragende Hydroxylgruppe frei drehbar, während im festen Zustand der Winkelstellung dieser Hydroxylgruppe ein bestimmter Wert zukommt, der aber je nach der kristallinen Modifikation verschieden ist. KUBO hat Berechnungen für das Intensitätsverhältnis der zweiten und vierten Ordnung der Basisreflexionen durchgeführt und erhielt die geforderte Intensitätsgleichheit für bestimmte Winkelstellungen der frei drehbaren Hydroxylgruppe und für bestimmte Werte der Verschiebung in Kettenrichtung der beiden durch die Elementarzelle laufenden Celluloseketten.

Schon O. L. SPONSLER und W. H. DORE¹⁾ haben in grundsätzlich gleicher Weise aus der Änderung der Intensitäten der Basisreflexionen gefolgert, daß für die Erklärung der Umwandlung von nat. Cellulose in Hydratcellulose eine Lagenveränderung der Celluloseketten gegeneinander sowie eine teilweise gegenseitige Verdrehung der aufeinanderfolgenden Glucosegruppen in den Ketten noch nicht ausreichen. SPONSLER und DORE nahmen neben diesen Änderungen noch eine Lagenänderung der Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 6 durch Rotation um die C_5-C_6 -Achse an.

E. SAUTER²⁾ bestätigte durch Drehgoniometeraufnahmen, daß gegenüber der nat. Cellulose bei der Hydratcellulose die Interferenz (020) außerordentlich an Intensität zugenommen hat, während (040) sehr viel schwächer geworden ist; außerdem ist im Gegensatz zur nat. Cellulose die Auslöschung der ungeraden Ordnungen recht nahe erfüllt³⁾. In Übereinstimmung mit SPONSLER und DORE folgt daher

¹⁾ O. L. SPONSLER und W. H. DORE, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1946/1947.

²⁾ E. SAUTER, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 161. ³⁾ Trotzdem H. KIESSIG (Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 79) die Intensitätsverhältnisse auf dem Meridian des Diagrammes der nat. Cellulose eindeutig klar gestellt hat, wird von K. H. MEYER in seinem unlängst erschienenen Werk „Die hochpolymeren Verbindungen“, Leipzig 1940, S. 225 die Sachlage so dargestellt, als ob die ungerade Ordnung der Basisinterferenz (030) nur mit so geringer Intensität auftritt, daß sie bei der Diskussion der Raumgruppe vernachlässigt werden kann. Demgegenüber muß nochmals darauf hingewiesen werden, daß diese Interferenz ohne

auch SAUTER, daß die Polymorphie bei nat. Cellulose und Hydratcellulose durch Änderungen von Atomgruppierungen innerhalb der Molekülkette bedingt ist.

4. Vergleich der bisher bekannten vier Cellulosemodifikationen.

Nach K. HESS und J. GUNDERMANN¹⁾ entsteht durch Zerlegen der Ammoniakcellulosen eine weitere Modifikation der Cellulose, die Cell III genannt wurde und deren gut ausgebildetes Röntgendiagramm eine gewisse Ähnlichkeit mit der T-Cell zeigt. Im besonderen treten auf dem Äquator auch nur zwei Hauptinterferenzen auf mit den Netzebenenabständen²⁾ $A_1 d = 7.58 \text{ \AA}$ und $A_2 d = 4.23 \text{ \AA}$ und auf dem Meridian die zweite Ordnung des Basisreflexes mit ebenfalls hoher Intensität. Bei der Auswertung ergibt sich für Cell III ein tetragonales Gitter mit den Achsen $a = 15.16 \text{ \AA}$ und Faserachse $b = 10.27 \text{ \AA}$. Bei der Auswertung mit diesen Gitterkonstanten fällt auf, daß die für eine Cellulosekette beanspruchte Grundfläche mit 28.75 \AA^2 etwas klein gegenüber 32.1 \AA^2 bei nat. Cellulose, 32.85 \AA^2 bei Hydratcellulose und 32.15 \AA^2 bei T-Cell ist, so daß möglicherweise für Cell III noch eine neue Elementarzelle gefunden werden kann, die besser übereinstimmende Werte ergibt.

Die Verhältnisse auf dem Meridian weisen darauf hin, daß auch bei Cell III die Modifikationsänderung durch Änderungen in der Atomanordnung des Kettenmoleküls bedingt ist. Das bei dem Erhitzen von Cell III auf 200° in Wasser auftretende Röntgendiagramm, das früher von HESS und GUNDERMANN als nat. Cellulose angesprochen wurde, ist ebenfalls tatsächlich das Diagramm der T-Cell. Eine Rückverwandlung in nat. Cellulose ist hier ebensowenig ein-

Schwierigkeit bei jedem gut orientierten Cellulosepräparat und entsprechender Winkelstellung gefunden wird. Die Angabe von K. H. MEYER, daß durch die Winklereinstellung auf die dritte Ordnung die Intensität dieser Interferenz gegenüber z. B. (020) um mehr als das 100fache verstärkt sei, trifft nicht zu, da es sich bei den in Frage stehenden Aufnahmen an Ramie um ein faseriges Produkt und nicht um einen Einkristall handelt. Bei guten Faserbündeln schwankt aber die Richtung der Faserachse in einem Winkel von etwa 10° . Der Unterschied im Reflexionswinkel für die zweite und dritte Ordnung beträgt jedoch nur $4\frac{1}{2}^\circ$, so daß bei Einstellung auf die dritte Ordnung die Intensität von (020) kaum verringert wird.

¹⁾ K. HESS und J. GUNDERMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **70** (1937) 1788.

²⁾ Eine unter Verwendung von Al-Pulver als Eichstoff hergestellte Röntgenaufnahme von Cell III ergab eine geringe Verkleinerung der früher angegebenen Werte.

getreten wie in den einleitend besprochenen Fällen mit Hydratcellulose als Ausgangsmodifikation.

Die Umwandlung von nat. Cellulose ist bisher nur bei den gemahlenen Cellulosefasern möglich gewesen. Sowohl nach dreistündigem Behandeln von Ramiefasern in Glycerin bei 250° als auch nach einhalbstündigem Behandeln in Wasser bei 250° gaben die Proben das unveränderte Diagramm von nat. Cellulose mit den deutlich aufgespaltenen Reflexen A_1 und A_2 .

Nachdem das Erhitzungsprodukt von Hydratcellulose und Cell III als neue Modifikation erkannt ist und eine Rückverwandlung von Hydratcellulose in nat. Cellulose nicht möglich ist, lassen sich auch keine Aussagen mehr über die Stabilitätsverhältnisse von nat. Cellulose und Hydratcellulose machen. Von allen vier bekannten Cellulosemodifikationen ist offenbar *T*-Cell die stabilste, da ihre Rückverwandlung in eine andere Cellulose im festen Zustand nicht möglich ist.

In Tabelle 1 sind die Gitterkonstanten sowie die Raumbeanspruchung der drei sicher bestimmten Cellulosemodifikationen zusammengestellt.

Tabelle 1. Zusammenstellung der Konstanten der Elementarzellen von nat. Cellulose, Hydratcellulose und Hochtemperaturcellulose.

Modifikationen		a	b	c	β Grade	Basis- fläche F' in Å ²	Fläche für 1 Kette in Å ²	Volumen der Ele- mentar- zelle in Å ³
		(Faserachse) Å	Å	Å				
Cellulose I	natürliche Cellulose	8·23	10·3	7·84	84	64·2	32·1	662
Cellulose II	Hydrat-cellulose	8·14	10·3	9·14	62	65·7	32·85	677
Cellulose IV	Hochtempera-turcellulose	8·14	10·3	7·90	90	64·3	32·15	662

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. HESS, Berlin-Dahlem.

Über den Unterschied der Adsorptionswärmen von Ortho- und Parawasserstoff.

Von

E. Cremer.

(Eingegangen am 8. 4. 41.)

Der an festem Sauerstoff gefundene Unterschied der Adsorptionswärmen von Ortho- und Parawasserstoff ($\lambda_{\text{ortho}} - \lambda_{\text{para}} \geq 90$ cal) läßt sich entsprechend der von SCHÄFER aufgestellten Theorie über den Unterschied in den Sublimationswärmen als eine Hemmung der Rotation der Orthomoleküle durch den Einfluß der nahe benachbarten Moleküle des Adsorptionsmittels deuten.

Daß ein beträchtlicher Unterschied in den Adsorptionswärmen von Ortho- und Parawasserstoff besteht, läßt sich aus der Kinetik der heterogenen *o-p*-Umwandlung an festem Sauerstoff schließen¹⁾. Nimmt man an, daß die Reaktion in der Adsorptionsschicht verläuft, und führt zur rechnerischen Auswertung der Versuche die Adsorptionsisotherme ein, — wie dies erstmalig zur Berechnung des Antimonwasserstoffzerfalls durch BODENSTEIN²⁾ geschehen ist —, so ergibt sich, daß die Reaktion so verläuft, als ob fast ausschließlich die Orthoform adsorbiert würde. Eine Blockierung der Oberfläche durch Paramoleküle konnte in dem bisher untersuchten Druckintervall (zwischen 50 und 760 mm) nicht festgestellt werden. Wendet man zur Bestimmung der jeweils bedeckten Oberfläche die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme an, so erhält man aus den Experimenten einen Adsorptionskoeffizienten $b = 0.09 \pm 0.02$ ³⁾. Man kann daraus eine Adsorptionswärme des Orthowasserstoffes (an festem Sauerstoff) abschätzen³⁾, die $\lambda_{\text{ortho}} = 340$ ⁴⁾ cal beträgt. Da eine Hemmung durch Parawasserstoff fehlt, muß $\lambda_{\text{para}} \approx 250$ cal sein. Durch eine magnetische Wechselwirkung zwischen der paramagnetischen Orthomolekel und dem ebenfalls paramagnetischen Sauerstoff kann ein so großer Effekt im Unterschied der Adsorptionswärmen (90 cal!) kaum hervorgebracht werden. Man hatte bisher keine Erklärung für die nach dem kinetischen Befund anzunehmende große Differenz.

K. SCHÄFER⁵⁾ hat nun kürzlich den Unterschied der Sublimationswärmen der *o*- und *p*-Modifikation — der allerdings nur 2 cal beträgt —

¹⁾ E. CREMER, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 383. ²⁾ A. STOCK und M. BODENSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 40 (1907) 570. ³⁾ Ausführung der Berechnung siehe E. CREMER, loc. cit.

⁴⁾ Neuberechneter Zahlenwert.

⁵⁾ K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) 42 (1939) 380 und (B) 45 (1940) 451.

durch die Annahme der Hemmung der Rotation durch das innere Feld im festen (bzw. flüssigen) Wasserstoff gedeutet. Die von SCHÄFER angenommene Änderung der Rotationsenergien durch den Einfluß nahe benachbarter Moleküle ist bei der Adsorption von H_2 an O_2 in noch verstärktem Maße denkbar. Wegen der Reaktionsfähigkeit zwischen H_2 und O_2 ist zu erwarten, daß die Wechselwirkung $H_2 - O_2$ noch stärker ist als die Wechselwirkung $H_2 - H_2$. Ferner ist die Unsymmetrie des hemmenden Feldes für die Hervorrufung des Effektes wesentlich, so daß auch aus diesem Grunde die Beeinflussung durch die Nachbarmoleküle in der Adsorptionsschicht sicher größer ist als durch die Nachbarn im Kristallgitter¹⁾.

Eine weitere Stütze der Theorie könnte die Prüfung der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme geben. Die SCHÄFERSchen Überlegungen führen dazu, daß bei sinkender Temperatur die Hemmung der Rotation stärker in Erscheinung tritt, also die Sublimations- bzw. Adsorptionswärme wächst. Da sich nach der oben erwähnten Methode²⁾ die Adsorptionswärmen schon aus den Messungen bei einer Temperatur bestimmen lassen, ergibt die Messung bei zwei verschiedenen Temperaturen bereits die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme. Sollte diese Abhängigkeit erst bei Temperaturen deutlich in Erscheinung treten, bei denen der feste Sauerstoff als Adsorptionsmittel nicht mehr geeignet ist, müßte man die Prüfung an anderen paramagnetischen Stoffen vornehmen, wobei man die Meßmethode in gleicher Weise anwenden kann und wobei der Effekt ebenso zu erwarten ist.

Der bisher noch nicht erfaßte Absolutwert der Adsorptionswärme des Parawasserstoffes liegt höchstwahrscheinlich in einem Bereich, der mit der früher benutzten Methode bei entsprechender Variation der Drucke gut meßbar ist. Bei größerer Zahl der Meßpunkte ist b auf 10 % genau zu bestimmen. Das bedeutet, daß bereits in dem bisher untersuchten Druckintervall jedes $\lambda_{\text{para}} > 82$ cal erkennbar werden müßte durch seinen Einfluß auf die Kinetik der Ortho-Parawasserstoffumwandlung.

¹⁾ Wegen der stärkeren Wechselwirkung ist die Wahrscheinlichkeit für das Orthomolekül sich im Rotationszustand $m = 0$ zu befinden in der Adsorptionsschicht größer als im H_2 -Gitter. Auch dies bewirkt eine Verstärkung des Effekts. Freundliche private Mitteilung von Herrn K. SCHÄFER. ²⁾ E. CREMER, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 383.

Die Selbstdiffusion von HCl und HBr .

Von

H. Braune und F. Zehle.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 27. 4. 41.)

Die Diffusion von DCl gegen HCl und von DBr gegen HBr wurde untersucht. Es wurde gefunden $D_{DCl-HCl} = 1.246 \cdot 10^{-1}$ bei $T = 295.0^\circ$ und $D_{DBr-HBr} = 7.92 \cdot 10^{-2}$ bei $T = 295.3^\circ$.

Die Resultate werden diskutiert.

1. Einleitung.

Die Ergebnisse der bisherigen Beobachtungen über Diffusionsgeschwindigkeiten in Gasen sind in ihrem Werte erheblich beeinträchtigt durch den Umstand, daß fast immer Fremddiffusionen gemessen wurden; dieser Fall ist theoretisch außerordentlich kompliziert, und man kommt daher schwer zu klaren Aussagen. Wesentlich einfacher liegen die Dinge bei der Selbstdiffusion, da hier die maßgebenden Größen, wie Geschwindigkeit, Stoßquerschnitt usw., der gegeneinander diffundierenden Molekülarten identisch sind. Das erste Beispiel dafür war die Bestimmung der Selbstdiffusion des Wasserstoffes durch P. HARTECK und W. SCHMIDT¹⁾, die Ortho- und Parawasserstoff ineinander diffundieren ließen. Allgemeiner verwendbar ist das Prinzip der Isotopendiffusion, das kürzlich von W. GROTH und P. HARTECK²⁾ zur Bestimmung der Selbstdiffusion von Xenon und Krypton verwendet wurde.

Im folgenden wird über Versuche berichtet, deren Ziel die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von DCl gegen HCl und von DBr gegen HBr war. Der Unterschied der thermischen Geschwindigkeit der isotypen Molekülarten beträgt selbst im ersteren Falle nur etwa 1.5%. Daher kann die beobachtete Diffusion ohne merklichen Fehler als Selbstdiffusion betrachtet werden.

2. Versuchsanordnung.

Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten erfolgte nach der Methode von LOSCHMIDT. Sie besteht darin, daß zwei genau gleiche

¹⁾ P. HARTECK und W. SCHMIDT, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 447.

²⁾ W. GROTH und P. HARTECK, Z. Elektrochem. **47** (1941) 167.

Rohre, in denen sich die beiden Gase befinden, durch Betätigung eines Schiebers, Hahnes oder dergleichen miteinander in Verbindung gesetzt werden können. Aus der Zusammensetzung des Gasgemisches in beiden Rohren, nachdem die Diffusion eine gemessene Zeit vor sich gegangen ist, kann der Diffusionskoeffizient berechnet werden.

Im vorliegenden Falle war die nächstliegende Ausführungsform der Apparatur. Verbindung der beiden Rohre durch einen Hahn, nicht zweckmäßig. Denn wegen der chemischen Aktivität der Gase mußte die Apparatur aus Glas angefertigt werden. Glashähne von etwa 20 mm Bohrung sind jedoch in hinreichend präziser Ausführung kaum zu beschaffen. Es wurde daher eine Anordnung gewählt, die sich an eine von COHEN und BRUINS¹⁾ verwendete anschließt; ihr Prinzip wurde bereits von v. WOGAU²⁾ angegeben.

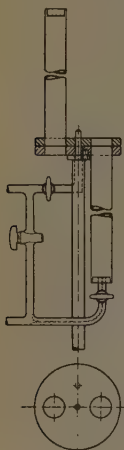


Abb. 1.

Die beiden Rohre sind in Bohrungen zweier runder, aufeinander eingeschliffener Glasscheiben eingesetzt. Durch Drehen der einen Glasscheibe kann Verbindung oder Trennung der Rohre bewirkt werden. Die Scheiben waren 10 mm dick. Die untere, feste, hatte einen Durchmesser von 140 mm, die obere, drehbare, war zur bequemeren Handhabung ein wenig größer. Die untere wurde mit Hilfe eines angekitteten Eisenstabes gehalten; seine Fortsetzung nach oben diente als Achse für die drehbare Scheibe. Die Dichtung der Scheibenflächen erfolgte durch Apiezonfett. Beide Scheiben trugen je zwei Bohrungen von etwa 25 mm Durchmesser, deren Anordnung Abb. 1 zeigt. In je eine dieser Bohrungen waren Präzisionsglasrohre genau gleicher Länge und gleichen Volumens mit Picein eingekittet. Die andere Bohrung in jeder Scheibe blieb frei und diente dazu, nach entsprechendem Drehen das Fett beseitigen zu können, das nach Zusammensetzen der Apparatur anfänglich an den Rohrenden abgestreift wurde. Das obere Rohr war durch eine mit Picein eingekittete Glasscheibe verschlossen. Das Füllen dieses Rohres geschah

¹⁾ COHEN und BRUINS, Z. physik. Chem. 103 (1923) 349.
Ann. Physik 28 (1907) 345.

²⁾ v. WOGAU,

durch Drehen über eine kleine Bohrung (siehe Abbildung) in der unteren Platte, wo die entsprechenden Apparaturteile angeschlossen waren. Das untere Rohr war am Ende ebenso abgedichtet, jedoch war die eingekittete Glasscheibe mit Bohrung und eingesetztem Rohr versehen, das an die Füllapparatur angeschlossen war. Die beiden Rohre wurden aus einem Vorrat von Maschinenglas sorgfältig ausgewählt und vorher durch Volumbestimmung geprüft. Bei gleicher Länge und einem Volumen von etwa 75 cm^3 betrug die Volumabweichung nur 0.5% . Die wirksame Gesamtlänge des Diffusionsrohres betrug 43.36 cm und der Innendurchmesser 2.14 cm . Durch Umwickeln mit Asbestkordel wurden die Rohre gegen Temperaturschwankungen geschützt; in der Mitte jedes Rohres war ein Thermometer in die Wicklung eingebettet. Die Temperaturen waren während der höchstens 30 Minuten dauernden Versuche innerhalb der Fehlergrenze konstant und oben und unten auf 0.1° übereinstimmend, so daß mit Konvektionsströmungen nicht zu rechnen war.

Zum Versuch wurden die Rohre ausgepumpt und das untere mit der Deuterium- das obere mit der Wasserstoffverbindung zu genau gleichem Druck von etwa 700 mm gefüllt, der an zwei Quarzspiralanometern auf 0.2 mm genau kontrolliert werden konnte. Danach wurde durch Aufeinanderdrehen der Rohre die Diffusion eingeleitet und nach einiger Zeit durch Zurückdrehen unterbrochen. Als Anfangs- und Endzeit wurden die Zeitpunkte notiert, wo beim Öffnen und Schließen gerade die Halbstellung erreicht war. Die Drehung erforderte im ganzen eine Zeit von 20 Sekunden.

Nach beendeter Diffusion wurden die Inhalte beider Rohre analysiert.

3. Darstellung der Gase.

Die Halogenwasserstoffe bzw. die entsprechenden Deuteriumverbindungen lassen sich leicht in großer Reinheit durch Reaktion von Phosphortrihalogenid mit H_2O bzw. D_2O herstellen. Nach dieser Methode wurden also HCl , HBr und HJ sowie mit Hilfe des käuflichen D_2O von 99.6% Gehalt die Deuteriumverbindungen gewonnen. HJ und DJ wurden hergestellt, weil ursprünglich beabsichtigt war, auch hiermit Versuche durchzuführen; diese wurden jedoch zurückgestellt, weil sich Schwierigkeiten ergaben, da HJ und DJ mit allen Hahnfetten merklich reagierten. Die Reaktion wurde in einem Destillierkolben von 40 cm^3 Inhalt vorgenommen, der oben durch eine

schwach gefettete Schliffkappe verschließbar war. Der Rohransatz des Kolbens war zunächst durch einen Kühlmantel nach oben geführt: dann waren drei Ausfriergefäße angeschaltet, die durch Hähne gegeneinander abgeschlossen werden konnten. Im ersten wurden mitgerissene Feuchtigkeit und freies Halogen kondensiert, im zweiten die Substanz, während das letzte zum Umfraktionieren der Substanz benutzt wurde. Zwischen dem ersten und zweiten Gefäß bestand Schliffverbindung, so daß, nachdem zum Schluß die reine Substanz im zweiten Gefäß gesammelt war, hier getrennt und das Substanzgefäß durch Schliffverbindung an die Diffusionsapparatur angesetzt werden konnte. Für die Darstellung der Deuteriumverbindungen muß die Apparatur sorgfältig getrocknet werden, ebenso müssen die Ausgangsstoffe Phosphor und Halogen trocken sein, weil sich sonst D gegen H austauschen könnte. Beim Öffnen des Kolbens für die kurze Zeit der Beschickung wurde zur Verhinderung des Zutritts von Feuchtigkeit vom Ende her trockener N_2 eingeleitet. Zunächst wurde das Halogen, dann portionsweise etwas weniger als die berechnete Menge Phosphor eingetragen (für die Darstellung von HCl und DCl wurde gleich fertiges PCl_3 von Kahlbaum verwendet). Die anfangs sehr stürmische Reaktion kann durch Kühlung reguliert werden. Nach Beendigung der Reaktion wird durch Zufügen von H_2O bzw. D_2O die Gasentwicklung unter anfänglich schwachem Pumpen in Gang gesetzt. Unter leichtem Erwärmen wird die Entwicklung so lange fortgesetzt, bis sich an der Wand Kristalle von Phosphoniumhalogenid absetzen und das ursprünglich dunkle Phosphorhalogenid zu einer wasserhellen Flüssigkeit geworden ist. Das aufgefangene Rohprodukt ist schon sehr rein, wird jedoch noch einige Male in der üblichen Weise fraktioniert, so daß sogar HJ völlig farblos erhalten werden konnte.

Die Reinheit der Substanzen wurde durch Schmelzpunktbestimmungen kontrolliert. Hierbei erfolgte die Temperaturmessung mit Hilfe eines Aggregats von vier hintereinandergeschalteten Kupfer-Konstantanthermoelementen, die mit einem Siemens-Halske-Millivoltmeter abgelesen wurden. Zur Eichung dienten Dampfdruckthermometer nach Stock und der Quecksilberschmelzpunkt. Die Meßgenauigkeit betrug $\pm 0.1^\circ$. Die Reinheit der Substanzen zeigte sich an durch die Kleinheit des Schmelzpunktintervalls, das von Beginn bis zum Ende der Kristallisation maximal 0.1° betrug. Die gefundenen Schmelzpunkte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und mit Literaturwerten verglichen.

Tabelle 1.

Substanz	Schmelzpunkt °C diese Arbeit	Schmelzpunkt- differenz	Literaturwerte
HCl	-112.5	$HCl-DCl$ 0.9°	-111.9 HENGLEIN ¹⁾ 113.5 KARWAT ²⁾ 114.2 CLUSIUS ³⁾ 114.3 GIAUQUE ⁴⁾
DCl	-113.4		115.0 LEWIS ⁵⁾
HBr	-87.2	$HBr-DBr$ 0.7°	-88.0 HENGLEIN ¹⁾ 86.96 GIAUQUE ⁴⁾ 86.8 SMYTH ⁶⁾ 87.0 BATES ⁷⁾
DBr	-87.9		87.5 BATES ⁷⁾
HJ	-50.2	$HJ-DJ$ 0.5°	-50.7 HENGLEIN ¹⁾ 50.0 MIRAVALLES ⁸⁾ 50.9 GIAUQUE ⁴⁾ 50.8 BATES ⁷⁾
DJ	-50.7		51.7 BATES ⁷⁾

4. Analyse.

Die Analyse wurde so vorgenommen, daß aus dem Halogen wasserstoff der Wasserstoff in Freiheit gesetzt und dieser dann in bekannter Weise auf seine Wärmeleitfähigkeit untersucht wurde. Die Zelle wurde geeicht, indem zunächst eine Reihe von Gemischen bekannter Zusammensetzung durchgemessen wurde. Der hierzu nötige H_2 und D_2 wurde durch Zersetzung von HJ und DJ gewonnen. Zur Kontrolle der Methode wurden auch Bombenwasserstoff, der durch Diffusion durch ein Palladiumrohr gereinigt war, verwendet. Die Ergebnisse mit den nach beiden Verfahren hergestellten Gasen stimmten völlig überein. Der D_2 gab bei viermal wiederholter Darstellung von DJ unter starker Variation der angewandten Substanzmengen stets völlig identische Werte. Das gleiche gilt von aus DCI

¹⁾ HENGLEIN, Z. Physik 18 (1924) 64. ²⁾ E. KARWAT, Z. physik. Chem. 112 (1924) 486. ³⁾ K. C. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) 3 (1929) 41. ⁴⁾ W. F. GIAUQUE und R. WIEBE, J. Amer. chem. Soc. 50 (1928) 2194; 51 (1929) 1441.
⁵⁾ C. P. SMYTH und C. S. HITSCHCOCK, J. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 1830.
⁶⁾ G. N. LEWIS und R. T. McDONALD, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 494.
⁷⁾ J. R. BATES, J. O. HALFORD und L. C. ANDERSON, J. chem. Physics 3 (1935) 415 und 531. ⁸⁾ R. MIRAVALLES und E. MOLES, An. Soc. Esp. fis. quin. 23 (1925) 509.

und $D\text{Br}$ hergestelltem D_2 . Man kann daher mit Sicherheit als Gehalt des so gewonnenen D_2 den Wert von 99'6% des zur Darstellung benutzten D_2O einsetzen. Die Zersetzung von HJ und DJ geht an Kupferblechen schnell zu Ende, da das gebildete Kupferjodür von der Unterlage dauernd abspringt und so stets neue Metalloberfläche freigelegt wird. Gelegentlich allerdings kam es vor, daß sich eine festhaftende Schutzschicht bildete und die Reaktion einschloß. Erwärmen blieb in diesem Falle ohne Erfolg. Abhilfe schaffte nur Beschickung des Zersetzungsgefäßes mit neuer Kupferfüllung. Die Gemische wurden hergestellt, indem man H_2 und D_2 aus an die Apparatur angesetzten Vorratskolben in ein etwa 60 cm³ fassendes Glasgefäß bis zu dem gewünschten, am Quarzglasmanometer abzulesenden Druck einströmen ließ. In dem Gefäß befand sich ein Nickeldraht, der auf dunkle Rotglut erhitzt werden konnte. Dadurch wird in kurzer Zeit ein definierter Gleichgewichtszustand zwischen H_2 , D_2 und HD erreicht. Von diesem Mischungsgefäß ließ man das Gas in die Meßzelle überströmen, bis dort der Druck von 75'0 mm erreicht war. Alle Messungen wurden bei diesem Druck ausgeführt. Aus der so gewonnenen Eichkurve ließ sich der D -Gehalt eines Gemisches unbekannter Zusammensetzung mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0'2\%$ der Gesamtmenge bestimmen.

Die Zersetzung von HCl und DCl sowie von HBr und DBr ließ sich nicht an Kupferblechen durchführen. Die bei HJ nur gelegentlich beobachtete Erscheinung, daß die Reaktion infolge Bildung einer Schutzschicht vor dem Ende einschloß, trat hier immer ein. Auch die Verwendung von Metall großer Oberfläche, etwa gefälltem Ag , führte nicht zu befriedigendem Erfolg. Am besten bewährte sich schließlich ein etwa 1%iges Na -Amalgam, das sich in einem kleinen Schliffkolben befand, der mit federnder Glasverbindung an die Apparatur angesetzt wurde, so daß man durch Schütteln dauernd frische Oberfläche herstellen konnte. Auf diese Weise ließ sich die Zersetzung im Laufe von 1 Stunde zu Ende führen. Ein Nachteil war, daß beim Einfüllen des Amalgams trotz aller Vorsicht – Einleiten von trockenem N_2 – eine Reaktion des Na mit Luftfeuchtigkeit sich nicht immer ganz ausschließen ließ. Der dadurch gebundene H tauschte sich bei der Zersetzung von Halogendeuterium gegen D aus und verursachte so eine Verunreinigung, die bei der Analyse von reinem Halogendeuterium einen Fehler von bis zu 1'5% bedingte. Erst eine zweite Zersetzung an der gleichen Amalgamprobe ergab den richtigen

Wert. Daher wurde bei den Analysen so verfahren, daß das Na -Amalgam vor der eigentlichen Analyse $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit einem Gemisch vorbehandelt wurde, das die nach orientierenden Versuchen zu erwartende Zusammensetzung besaß. Für den Inhalt jeder der beiden Rohrhälften wurde frisches Amalgam benutzt. Die Analyse ging so vor sich, daß der Inhalt einer Rohrhälfte zunächst in den vorbereiteten Zersetzungskolben hineinkondensiert wurde. Sodann wurde die Zersetzung vorgenommen; darauf ließ man das Gas unter Zwischenschaltung einer Kühlfalle in das Gefäß, in dem das Gleichgewicht zwischen H_2 , D_2 und HD eingestellt wurde, überströmen. Zum Schluß wurde das Gas bis zu einem Druck von 75 mm in die Meßzelle eingelassen und die Wärmeleitfähigkeit bestimmt. – Vor Beginn der Diffusionsversuche überzeugten wir uns, daß bei Berührung von DBr und DCl mit Apiezonfett kein merklicher Austausch von D gegen H stattfand.

5. Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Hierin ist in der vierten Spalte das Analysenergebnis für die untere und obere Rohrhälfte angeführt, in der nächsten Spalte die Summe beider, die bei fehlerfreier Analyse 99.6 betragen müßte. In der letzten Spalte ist der Diffusionskoeffizient (umgerechnet auf 760 mm Druck) angeführt. Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgte nach der von LOSCHMIDT¹⁾ angegebenen Gleichung

$$\frac{a-b}{a+b} = \frac{8}{\pi^2} \left(e^{-\frac{\pi^2}{l^2} D t} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2}{l^2} D t} + \frac{1}{25} e^{-\frac{25\pi^2}{l^2} D t} \dots \right),$$

worin a und b die Prozentgehalte an Deuterium im unteren und oberen Rohr, l die Gesamtlänge des Rohres in Zentimeter und t die Zeit in Sekunden bedeuten.

In der Reihe der rechten Seite verschwinden das zweite und erst recht die höheren Glieder unter den Bedingungen des Versuches praktisch im Vergleich zum ersten, so daß sich also der Diffusionskoeffizient nach der vereinfachten Gleichung berechnen läßt

$$D = \frac{l^2}{\pi^2 t} \ln \frac{8(a+b)}{\pi^2(a-b)}.$$

Die gefundenen Werte stimmen sowohl bei HCl wie bei HBr gut miteinander überein, namentlich ist kein Einfluß der Versuchsdauer festzustellen. Dadurch ist bewiesen, daß die Resultate nicht etwa

¹⁾ LOSCHMIDT, Ber. Wien. Akad. 1862, 1870.

Tabelle 2. Selbstdiffusion von Chlorwasserstoff.

Temperatur in °C	Druck in mm Hg	Zeit in Sek.	Analyse a	% D b	Summe	$D_{760} \cdot 10^2$
20·3	684·2	840	71·5	27·6	99·1	12·32
20·0	686·6	840	72·0	27·7	99·7	12·36
21·7	685·6	1080	68·0	31·3	99·3	12·48
22·3	686·6	1140	67·3	32·2	99·5	12·55
21·6	686·6	1200	67·0	32·7	99·7	12·27
22·4	686·0	1440	64·0	35·5	99·5	12·40
22·6	685·8	1440	64·0	35·8	99·8	12·56
22·2	686·0	1500	63·7	36·9	100·6	12·74
Mittel 21·8						12·4 ₆

Tabelle 3. Selbstdiffusion von Bromwasserstoff.

Temperatur in °C	Druck in mm Hg	Zeit in Sek.	Analyse a	% D b	Summe	$D_{760} \cdot 10^2$
22·1	684·0	1200	73·1	26·8	99·9	7·98
22·4	683·4	1200	73·1	26·7	99·8	7·93
21·6	682·8	1440	70·5	29·0	99·5	7·89
22·0	681·4	1500	69·9	29·8	99·7	7·97
22·5	685·4	1500	70·1	29·7	99·8	7·94
22·1	684·4	1500	70·1	29·8	99·9	7·96
22·8	684·8	1800	67·6	31·9	99·5	7·76
20·9	686·4	1800	67·5	32·4	99·9	7·97
22·5	686·8	1800	67·7	32·2	99·9	7·87
Mittel 22·1						7·9 ₂

durch Störungen zu Beginn der Versuche gefälscht sind. Dies wurde übrigens noch besonders geprüft, indem einmal die Verbindung beider Rohre 20 Sekunden nach Herstellung wieder unterbrochen wurde. Die beobachteten Analysenwerte stimmten hierbei innerhalb der Fehlergrenze mit den Werten überein, die sich mit den gefundenen Diffusionskoeffizienten berechneten.

Der Selbstdiffusionskoeffizient hängt mit der inneren Reibung η und der Dichte ρ nach der Gleichung

$$D = f \cdot \eta / \rho$$

zusammen, worin f ein Zahlenfaktor ist, dessen Größe von dem zwischen den Molekülen wirkenden Kraftgesetz abhängt.

Aus den Versuchen läßt sich f berechnen, da sowohl für HCl wie für HBr genaue Messungen der inneren Reibung vorliegen. HCl ist gemessen von HARLE¹⁾, TRAUTZ und NARATH²⁾ und JUNG und

¹⁾ H. HARLE, Proc. Roy. Soc. London (A) 100 (1922) 429.
und A. NARATH, Ann. Physik 79 (1926) 637.

²⁾ M. TRAUTZ

SCHMICK¹⁾. Die Werte der Autoren sind, mit den angegebenen SUTHERLANDSchen Konstanten auf die Temperatur der Diffusionsversuche, 21° 8' C, umgerechnet, folgende:

	$\eta_{295^{\circ}C}$
HARLE	1444
TRAUTZ und NARATH	1437
JUNG und SCHMICK	1433
Mittel	1438

Die innere Reibung von HBr ist nur von HARLE gemessen. Da bei HCl die Werte von HARLE mit denen der anderen Autoren sehr gut übereinstimmen, so verdient sein Wert für HBr ebenfalls Vertrauen. HARLE findet, wieder auf die Temperatur der Diffusionsversuche, 22° 1' C, umgerechnet, $\eta_{295.3} = 1858$.

Mit diesen Werten der inneren Reibung ergibt sich, wenn für q das Mittel der Dichten der beiden Isotopen eingesetzt wird,

$$f_{HCl} = 1.33,$$

$$f_{HBr} = 1.43.$$

Theoretisch ergibt sich bei Molekülen, die sich mit einer Kraft abstoßen, die umgekehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung ist, f zu $3 \cdot I_2/I_1^2$, worin I_1 und I_2 zwei Integrale sind, deren Werte mehrfach berechnet worden sind. Für den Abstoßungsexponenten $s = 5$ ist $I_2 = 1.37$, $I_1 = 2.65$, so daß $f = 1.55$. Für harte elastische Kugeln ($s = \infty$) wird $f = 1.20^2)$.

Für den nicht ganz mit der Selbstdiffusion vergleichbaren Fall der Diffusion eines leichten in einem schweren Gas ($M_1/M_2 \ll 1$) ist allgemein

$$f = \frac{15(s-1)}{4s} \frac{I_2}{I_1^2},$$

woraus mit Hilfe der von CHAPMANN angegebenen Werte für die Integrale I_2 und I_1 folgt

$s = 5$	7	9	11	15	∞
$f = 1.55$	1.49	1.45	1.41	1.38	1.25

Für $s = 5$ stimmt also das Ergebnis mit dem oben für die Selbstdiffusion angegebenen überein, während für $s = \infty$ sich 1.25 statt dort 1.20 ergibt. Immerhin kann man, da die Differenz nur klein ist, die Tabelle verwenden, um aus den beobachteten f -Werten auf die

¹⁾ G. JUNG und H. SCHMICK, Z. physik. Chem. (B) 7 (1930) 130. ²⁾ J. H. JEANS, Dynamische Theorie der Gase, Deutsche Ausgabe, S. 315. ³⁾ S. CHAPMAN, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) 217 (1918) 172. ⁴⁾ J. H. JEANS, loc. cit., S. 290.

Größe der Abstoßungsexponenten zu schließen. Man findet so unter entsprechender Berücksichtigung der erwähnten kleinen Differenz für HBr $s=9$, für HCl etwa $s=16$.

Das Ergebnis ist für HBr sehr vernünftig, auch, daß HCl härter ist als HBr , erscheint plausibel; allerdings ist der Abstoßungsexponent des HCl vielleicht etwas hoch. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß in der zugrunde gelegten Theorie die Anziehungskräfte nicht berücksichtigt sind. Ihr Einfluß hat eine geringe Änderung der einem gegebenen s entsprechenden f -Werte zur Folge, deren Größe vom Anziehungsexponenten abhängt. Vergleiche hierzu die Diskussion in der eingangs erwähnten Arbeit von GROTH und HARTECK über die Selbstdiffusion von Xenon und Krypton.

Übrigens ist auch zu berücksichtigen, daß die Voraussetzung der Theorie — Kugelsymmetrie des Kraftfeldes — bei HCl wegen seines größeren Dipolmomentes schlechter erfüllt sein dürfte als bei HBr .

Für beide Substanzen kann man aus unseren Versuchen mit voller Sicherheit schließen, daß der Mechanismus der Diffusion der von der kinetischen Theorie vorausgesetzte ist und daß nicht etwa, was von vornherein auch möglich wäre, beim Zusammenstoß ein Austausch von D gegen H stattfindet. Denn in diesem Falle würde der Diffusionskoeffizient natürlich anormal vergrößert sein, was offensichtlich nicht der Fall ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung der Arbeit.

Hannover, Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule.
April 1941.

Über eine hahnfreie Mikrobürette mit Vorratsgefäß und ihre Verwendbarkeit für einige ältere und neuere maßanalytische Methoden.

Von

Irene Lütgert und Erich Schröer.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 2. 5. 41.)

Es wird eine hahnfreie Mikrobürette mit Vorratsgefäß angegeben und ihre Anwendbarkeit zu jodometrischen, argentometrischen, manganometrischen, cerimetrischen und acidimetrischen Titrationen an Hand von Versuchen dargelegt.

Einleitung.

In unserer Arbeit über „die Kinetik des thermischen Oxalsäurezerfalls in Lösung“¹⁾ beschrieben wir eine zur Titration geringer Oxalsäuremengen konstruierte Mikrobürette. Die seinerzeit mit guten Ergebnissen durchgeführten Titrationen von etwa 100 mg norm. Oxalsäure mit 0.05 norm. $KMnO_4$ -Lösung ließen es wünschenswert erscheinen, die allgemeine Anwendbarkeit der Bürette auf mikromaßanalytische Verfahren zu prüfen.

Das Prinzip der nach einigen Vorversuchen seiner Zeit in Anlehnung an den Vorschlag von W. GEILMANN und R. HÖLTJE²⁾ konstruierten hahnfreien Mikrobürette mit Vorratsgefäß (siehe Abb. 1. Das die Bürettenanordnung tragende Eisenstativ ist nicht gezeichnet) ist folgendes: Der Büretteninhalt wird durch einen gerade hinreichenden Unterdruck am Auslaufen gehindert. Die zum Auslaufen der Flüssigkeit dann notwendig werdende Druckerhöhung wird durch eine fein abgestufte, mechanische Hebung des Niveaugefäßes *i* hervorgebracht. Hierzu wird die Taste *r* gedrückt, die über dem Gelenkhebel *q* mit der Rastfeder *p* das auf der Säule *m* sitzende Sperrad *n* jedesmal um einen Zahn vorrücken läßt. In das Rohr *l* ist ein Innengewinde ge-

¹⁾ Z. physik. Chem. (A) 187 (1940) 133.
Z. anorg. allg. Chem. 167 (1927) 114.

²⁾ W. GEILMANN und R. HÖLTJE.

schnitten, das auf dem Außengewinde der Säule m läuft. Durch die Tastung wird m ein klein wenig herausgedreht, d. h. das mit l verbundene Niveaugefaß i gehoben. Das einmalige Drücken der Taste entspricht einem auslaufendem Volum von 2 mm^3 Flüssigkeit. Das

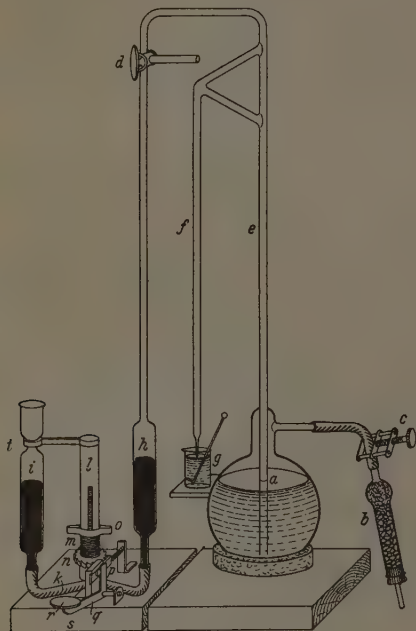


Abb. 1. Mikrobürette (Maßstab 1:6).

liegt in der Grenze der Ablesbarkeit der Bürette und der Genauigkeitsgrenze der ausgeführten Titrationsen. Andere Auslaufmengen sind durch Änderung der Zähnezah auf dem Sperrad leicht zu erreichen. — Um auch größere Flüssigkeitsmengen rasch ausfließen zu lassen, ist das gewindetragende Rohr l geschlitzt. Wird der Druckring o nach oben geschoben, so hebt sich l federnd vom Gewinde ab und ist um beliebige Beträge verschiebbar.

Die Vorratslösung im Kolben *a* befindet sich in einem einfachen Thermostaten.

Die Füllung der Bürette geht so vor sich, daß mittels eines Druckballes, der an das mit Chlorcalcium und Natronkalk gefüllte Rohr *b* gesetzt wird, über *a* ein Überdruck erzeugt wird. Bei nach außen geöffnetem Dreiwegehahn *d* steigt die Lösung rasch in *e* hoch und fließt nach *f* über. Sobald die Bürette gefüllt ist, wird sie unten provisorisch verschlossen (Gummischlauch mit Glasstab). Nach Entfernung des Druckballes fließt nun nur in *e* die Lösung zurück. Jetzt wird *i* aus seinem Tragring *t* ausgehakt, angehoben, Hahn *d* auf Durchgang *h* nach *e* gestellt und *i* wieder in *t* eingesetzt. Nunmehr ist zwischen *h* und *e* ein Unterdruck gebildet. Nach einiger Übung ist es leicht, ihm die für die Haltung der Bürettenfüllung nötige Größe zu erteilen. Der provisorische Bürettenverschluß kann nun abgenommen werden. Durch Ausfließenlassen von etwas Lösung wird auf Null eingestellt, und die Bürette ist titrationsbereit.

Wie es bei derartigen Titrationen üblich ist (CHRISTIENSEN), taucht die ganz fein ausgezogene Bürettenspitze gerade in die zu titrierende Lösung ein. Beim Titrieren mit heißen Lösungen war die Spitze bajonettförmig nach vorn gebogen. Will man — wie bei vorliegender Untersuchung — die mechanische Einrichtung *s* für verschiedene Maßlösungen verwenden, so fertigt man sich praktischerweise für jede Lösung einen Bürettenteil an und setzt die mechanische Einrichtung jeweils bei *h* mit dem Verbindungsschlauch an.

Hier wurden folgende drei Ausführungen (für lichtempfindliche Maßlösungen aus braunem Glas) verwendet: eine Apparatur mit einer 4-cm³-Bürette von etwa 30 cm Länge, in $\frac{1}{100}$ cm³ unterteilt, so daß $\frac{1}{1000}$ cm³ geschätzt werden konnte (Abstand von Strich zu Strich: etwa 0·8 mm), die beiden anderen mit 2-cm³-Büretten der gleichen Länge und Einteilung (Abstand von Strich zu Strich hier: 1·1 mm). Während also die eine Versuchsreihe bearbeitet wurde, konnte inzwischen die nächste Bürette vorbereitet werden (Reinigen mit Chromschwefelsäure, Waschen, Trocknen, Füllen des Vorratsgefäßes, Zusammensetzen, was ohne Mühe und Schwierigkeiten geschieht).

Die Maßlösungen, deren Menge durch Wahl der Größe des Vorratsgefäßes beliebig variiert werden kann, sind vollkommen von der Außenluft abgeschlossen. Sie können in den meisten Fällen wochenlang, natürlich unter Kontrolle des Titors, in dem Vorratsgefäß verbleiben und zur Analyse verwendet werden.

Herstellung der Maßlösungen und Arbeitsmethode.

Die Maßlösungen wurden mit aller Sorgfalt und unter Berücksichtigung möglicher Fehler hergestellt, besonders, da nach der Prüfung des Anwendungsbereiches der Bürette und den dazu notwendigen nur relativen Titrationsen, absolute Bestimmungen vorgesehen waren, die dann aus zeitlichen Gründen zurückgestellt werden mußten.

Als Ausgangssubstanzen und -lösungen wurde, soweit das möglich war, Fixanal benutzt. Für die nur relativen Bestimmungen (siehe oben) war es nicht notwendig, die Lösungen zu stellen. Die jeweils in Frage kommende Maßlösung wurde als genau 0'05 norm. oder genau 0'01 norm. usw. angenommen.

Die zu titrierende Lösung wurde in Wägegläsern von 22 bis 23 cm³ Inhalt (4 cm hoch, 3 cm Durchmesser) auf der Analysenwaage bis auf die vierte Stelle genau eingewogen. Anschließend wurde in diesen Gläsern titriert. In den Fällen, in denen die Titersubstanz fest war, wurden nicht besondere einzelne Einwaagen gemacht, sondern es wurde auch hier eine Lösung der gewünschten Konzentration hergestellt und von dieser dann aliquote Teile abgewogen. So wurde die Gleichmäßigkeit der Titrationsergebnisse gesteigert und Fehlermöglichkeiten der Abmessung entweder ganz ausgeschlossen oder aber bei allen Titrationsen in demselben Umfange hineingebracht, so daß sie die Titrationsergebnisse nicht beeinflussen. Bei allen Versuchsreihen wurden, besonders am Ende der Titrationsen, streng identische Bedingungen eingehalten.

Ein Nachlauffehler tritt bei der beschriebenen Bürette nicht auf, vielmehr wird durch ihre Konstruktion eine gleichmäßige und begrenzt schnelle Titration bedingt.

Als Rührer wurde ein kleines zweckmäßig gebogenes Glasstäbchen benutzt. Bei Reihentitrationsen wird ein Durchmischen der Titrationsflüssigkeit mittels eines Gasstromes vorzuziehen sein.

Die Betrachtung bzw. Vergleichung der austitrierten Proben geschah in axialer Durchsicht, weil dadurch nicht nur zur Färbung der Probe eine kleinere Menge des Indikators erforderlich ist, sondern man erreicht auch, daß die Farbtiefe der Lösung unabhängig vom Volumen wird.

In den Tabellen sind jeweils in der ersten Spalte als m_1 die Einwaagen der vorgelegten Lösung enthalten, die zweite Spalte gibt unter m_2 die Anzahl Kubikzentimeter der verbrauchten Maßlösung an, f ist das Ergebnis der Division dieser beiden Angaben durcheinander.

Jodometrische Titrationen.

Da jodometrische Titrationen allgemein als sehr genau und angenehm auszuführen gelten, wurde mit diesen begonnen.

Titriert wurden Lösungen von Kaliumjodat mit annähernd äquivalenten Natriumthiosulfatlösungen unter Verwendung von Stärke als Indikator:

0·05 norm. KJO_3 mit 0·05 norm. $Na_2S_2O_3$ in der 4-cm³-Bürette.

0·02 norm. KJO_3 mit 0·02 norm. $Na_2S_2O_3$ in der 2-cm³-Bürette.

0·01 norm. KJO_3 mit 0·01 norm. $Na_2S_2O_3$ in der 2-cm³-Bürette.

Die Natriumthiosulfatlösungen wurden, ausgehend vom Fixanal, durch entsprechendes Verdünnen mit ausgekochtem und gegen Zutritt von CO_2 durch ein vorgeschaltetes Natronkalkrohr geschütztem Wasser hergestellt, die Kaliumjodatlösungen durch Auflösen der notwendigen Menge des Salzes (Kahlbaum-Präparat „pro analysi“) in Wasser. Zur Titration wurden bestimmte Mengen der Lösung abpipettiert, genau gewogen, nach Zugabe von überschüssigem Kaliumjodid mit HCl schwach angesäuert und gleich darauf mit Thiosulfat titriert. Erst kurz vor dem Umschlag wurde ein Tropfen Stärkelösung zugesetzt.

Wie die Tabellen zeigen, werden bei der Titration der konzentrierten Lösungen die besten Ergebnisse erzielt. Der Umschlagspunkt ist hier scharf und gut zu erkennen. Die Ergebnisse verschlechtern sich mit der Abnahme der Konzentration der Lösungen. Bei der Titration der 0·01 norm. Lösung dürfte der Einfluß der Luftoxydation für die abweichenden Resultate verantwortlich sein. Das Umschlagsgebiet ist breit und damit der Umschlagspunkt nicht mehr scharf.

Tabelle 1. 0·05 norm. $Na_2S_2O_3$; 0·05 norm. KJO_3 (1 cm³ = 1·78 mg KJO_3).
Endvolumen = 6 bis 7 cm³.

m_1	m_2	f
3·0261	3·071	0·985
2·9788	3·024	0·985
3·0495	3·086	(0·988)
3·0395	3·088	0·984
3·0898	3·133	0·986
3·0550	3·105	0·984

Mittel: 0·985

Mittlere Abweichung: 1⁰/₁₀₀

Durch die Titration werden also 5·34 mg KJO_3 (entsprechend 3 cm³ 0·05 norm. Lösung bzw. 19 mg J_2) mit einer Genauigkeit von $\pm 5 \gamma$ KJO_3 bzw. $\pm 19 \gamma$ J_2 erfaßt.

Tabelle 2. 0·02 norm. $Na_2S_2O_3$;
0·02 norm. KJO_3 ($1\text{ cm}^3 = 0·71\text{ mg } KJO_3$).
Endvolumen = 2 bis 3 cm^3 .

m_1	m_2	f
1·1926	1·234	0·966
1·1235	1·161	0·967
1·0936	1·124	0·972
1·2359	1·272	0·971
1·2417	1·281	0·969
1·2839	1·321	0·971

Mittel: 0·969

Mittlere Abweichung: $2^0/_{00}$

Tabelle 3. 0·01 norm. $Na_2S_2O_3$;
0·01 norm. KJO_3 ($1\text{ cm}^3 = 0·36\text{ mg } KJO_3$).
Endvolumen = 3 cm^3 .

m_1	m_2	f
1·3395	1·412	0·949
1·5476	1·620	0·955
1·3669	1·442	0·948
1·4739	1·544	0·954
1·5212	1·610	(0·945)
1·4225	1·490	0·955

Mittel: 0·952

Mittlere Abweichung: $3^0/_{00}$

Argentometrie.

Nach einer Reihe von Vorversuchen entschieden wir uns für die Titration nach FAJANS mit Adsorptionsindikatoren¹⁾. Die Bestimmung nach MOHR fällt wegen des schon in großen Volumina unscharfen Farbumschlages aus. Das an sich sehr genaue Verfahren von VOLHARD, das E. SCHLOW²⁾ zur Mikrobestimmung angibt, ist als indirekte Bestimmung mit zweifacher Fehlermöglichkeit behaftet und ist wegen doppelter Wägung zu zeitraubend.

Ganz ausgezeichnete Ergebnisse erhielten BULLOCK und KIRK³⁾ bei der Titration mit Silbernitrat und Dichlorfluorescein⁴⁾ (siehe auch K. FAJANS, loc. cit.) als Indikator.

Titriert wurde eine 0·01 norm. $NaCl$ -Lösung mit 0·05 norm. $AgNO_3$ -Lösung und Dichlorfluorescein⁵⁾. Der Indikator wurde bereitet durch Auflösen von 20 mg Dichlorfluorescein in 100 cm^3 60 bis 70%igem Alkohol. Jeweils zu Beginn einer jeden Titration wurden 2 Tropfen des Indikators zugefügt. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Färbung nach Durchlaufen des bekannten schmutzig aussehend gefärbten Gebietes deutlich nach Orange umschlägt.

Da es wegen der photochemischen und kolloidchemischen Unbeständigkeit der Systeme nicht möglich ist, gegen eine Vergleichs-

¹⁾ K. FAJANS, „Adsorptionsindikatoren für Fällungtitrationen“, Die chemische Analyse, 33. Bd. „Neuere maßanalytische Methoden“, 2. Aufl. 1937, S. 175. J. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse I und II. Berlin 1931. ²⁾ E. SCHLOW, Z. analyt. Ch. 70 (1927) 31. ³⁾ BULLOCK und KIRK, Handbuch der analytischen Chemie, Teil III. Bd. Ia. 1940. S. 162. ⁴⁾ Dieser Indikator ist von J. M. KOLTHOFF, W. M. LAUER und C. J. SUNDE (J. Amer. chem. Soc. 51 (1929) 3273) eingeführt worden und ist besonders geeignet zur Titration von Chlorid in schwach sauren und sehr verdünnten Lösungen. ⁵⁾ Geliefert von der Chem.-Pharm.

Fabrik Heyl & Co., Berlin-Oberschöneweide.

lösung zu titrieren, macht die Endpunktsbestimmung anfänglich Schwierigkeiten. Doch erlangt man durch die Erfahrung nach zahlreichen Titrationen einen erstaunlich scharfen Blick für die Erkennung des Endpunktes.

Die Lichtempfindlichkeit der Silberhalogenide ist durch die begleitenden Farbstoffe stark sensibilisiert. Man muß daher schnell und möglichst in zerstreutem Licht titrieren. Da es nicht ganz leicht ist, mit unserer Bürette in der zur Zeit vorliegenden Anordnung bis kurz vor dem Endpunkt schnell die Lösung einfließen zu lassen, um erst dann die gleichmäßige Feinregulierung einzuschalten, begnügten wir uns, in einer Versuchsreihe gute Resultate zu bekommen. In Parallelbestimmungen orientierenden Charakters mit einer gewöhnlichen Mikrobürette mit Hahn, die ein beliebig schnelles Titrieren gestattet, ließ sich die allgemeine Durchführbarkeit dieser Titrationen mit verdünnteren Lösungen in ausgezeichnete Weise erkennen.

Wir erhielten in allen Fällen nur dann einen scharfen Umschlag¹⁾, wenn ein Teil des bei der Titration entstehenden Halogensilbers in Solform erhalten bleibt. Man nimmt dann einen scharfen Farbumschlag innerhalb der Flüssigkeit wahr.

Diese Tatsache trifft ganz besonders für Mikrobestimmungen zu. Bei der vorliegenden Versuchsreihe haben wir gleichzeitig die Erfahrung machen können, die alle Mikrotitrationen dieser Art allgemein betrifft, daß nämlich mit stärkeren Konzentrationen der Maßlösungen und auch der vorgelegten Lösungen wegen des oben angegebenen Grundes keine exakten Bestimmungen möglich sind. Die oft empfohlene Verwendung von (chlorfreier) Dextrinlösung als Schutzkolloid wurde für diese Fälle nicht untersucht. Hier würde als geeigneter Weg vielleicht die elektrometrische Bestimmung in Betracht kommen.

Tabelle 4. 0·05 norm. $AgNO_3$; 0·01 norm. $NaCl$ (1 cm³ = 0·58 mg $NaCl$).
Endvolumen = 4 bis 5 cm³.

m_1	m_2	f
3·8308	0·774	495
3·6491	0·759	(481)
3·6999	0·743	498
3·8055	0·767	496
3·7565	0·760	494
3·7486	0·754	497

Mittel: 496

Mittlere Abweichung: 2^o/₁₀₀

¹⁾ K. FAJANS und H. WOLFF, Z. anorg. allg. Chem. 187 (1924) 224.

Manganometrische Verfahren.

a) Titration von Oxalsäure.

Bei der Titration kommen die folgenden Konzentrationsverhältnisse zur Anwendung, die sich durch einige Vorversuche als geeignet erwiesen hatten:

1. 0'05 norm. Oxalsäurelösung mit 0'05 norm. $KMnO_4$ -Lösung in der 4-cm³-Bürette,
2. 0'01 norm. Oxalsäurelösung mit 0'05 norm. $KMnO_4$ -Lösung in der 4-cm³-Bürette,
3. 0'005 norm. Oxalsäurelösung mit 0'01 norm. $KMnO_4$ -Lösung in der 2-cm³-Bürette.

Es wurde in bekannter Weise¹⁾ in heißer schwefelsaurer Lösung titriert. Als Indikator für den Endpunkt diente in üblicher Weise die Rotfärbung, die durch einen kleinen Permanganatüberschuß in der Lösung hervorgerufen wird. Nun ist aber infolge der sehr kleinen Menge des titrierten Volumens die Schichtdicke in der Vorlage sehr gering und daher die Farbe der Lösung weniger leicht erkennbar, wie bei gewöhnlichen Titrationen. Eine wesentliche Beeinträchtigung bedeutet dieser Umstand jedoch nicht.

Da das Verhältnis angewandte Kubikzentimeter Oxalsäure/verbrauchte Kubikzentimeter Permanganat von der titrierten Menge abhängt, wurde bei jeder Versuchsreihe mit gleichen Volumina gearbeitet.

Tabelle 5.

0'05 norm. $KMnO_4$; 0'05 norm. $H_2C_2O_4$
(1 cm³ = 3'15 mg $H_2C_2O_4$).
Endvolumen = 5 bis 6 cm³.

m_1	m_2	f
2'5144	2'524	0'996
2'5478	2'560	0'995
2'6155	2'626	0'996
2'6597	2'672	0'995
2'4786	2'493	0'994

Mittel: 0'995

Mittlere Abweichung: 0'60/00

Tabelle 6.

0'05 norm. $KMnO_4$; 0'01 norm. $H_2C_2O_4$ ²⁾
(1 cm³ = 0'63 mg $H_2C_2O_4$).
Endvolumen = 17 bis 18 cm³.

m_1	m_2	f
3'0467	3'057	0'996
2'6994	2'712	0'995
2'7421	2'754	0'996
3'1255	3'142	0'995
2'4232	2'436	0'995

Mittel: 0'995

Mittlere Abweichung: 0'40/00

¹⁾ Vgl. hierzu J. M. KOLTHOFF, „Die Titration der Oxalsäure mit Permanganat“, Z. analyt. Ch. 64 (1924) 185. J. MIKA, „Mikro-permanganometrische Studien“, Z. analyt. Ch. 78 (1928) 268. ²⁾ Hier ebenfalls Einwaage von 0'05 norm. $KMnO_4$, zur Titration entsprechend genau verdünnt.

Tabelle 7. 0·01 norm. $KMnO_4$; 0·005 norm. $H_2C_2O_4$ ¹⁾ (1 cm³ = 0·32 mg $H_2C_2O_4$).
Endvolumen = 3 bis 4 cm³.

m_1	m_2	f
1·0550	1·078	0·978
1·0628	1·085	0·979
1·0624	1·083	0·981
1·0741	1·101	(0·975)
1·0755	1·098	0·979

Mittel: 0·979

Mittlere Abweichung: 1·00

b) Titration von Eisen mit Erioglaucin als Indikator.

J. KNOP und O. KUBELKOVÁ geben in ihrer I. Mitteilung²⁾ eine Mikrotitriermethode an, die, unter Anwendung von geeigneten Farbstoffen der Triphenylmethangruppe als Oxy-Reduktionsindikatoren, 1 mg Eisen mit einer Genauigkeit von etwa 0·1% sowohl in schwefelsaurer als auch in chlorwasserstoffsaurer Lösung zu bestimmen gestattet.

Die Umschlagspotentiale dieser Farbstoffe liegen zwischen - 0·62 und - 0·69 Volt, so daß sie praktisch mit dem Potential des Äquivalenzpunkts der Eisen-Permanganat Reaktion (- 0·65 bis - 0·67 Volt) identisch sind. Eine Indikatorkorrektur braucht auch bei der absoluten Titration von 1 mg Eisen mit etwa 0·005 norm. $KMnO_4$ -Lösung nicht angebracht zu werden, da die Beständigkeit dieser Farbstoffe gegen zerstörende Wirkungen verdünnter Permanganatlösungen genügend groß ist, wenn nach der Vorschrift titriert wird.

Die Titration mit Indikator hat vor der üblichen Arbeitsweise den Vorzug, auch bei schlechter oder künstlicher Beleuchtung einen scharfen Umschlag zu geben.

Für uns war es nun von Interesse, inwieweit sich unsere Bürette für diese wichtige Bestimmung anwenden ließ. Es wurde nach den Angaben von KNOP (loc. cit.) wie folgt gearbeitet:

Die Eisen-II-Salzlösung wurde durch Auflösen von 0·35 g MOHRschen Salzes (Präparat von E. Merck, Chem. Fabrik, Darmstadt, pro analysi mit Garantieschein) in sehr reinem destillierten, ausgekochten

¹⁾ Hier Einwaage von 0·01 norm. $H_2C_2O_4$, die vor der Titration entsprechend genau verdünnt wurde. ²⁾ J. KNOP und O. KUBELKOVÁ, Über Permanganatmikrotitration von Eisen, Z. analyt. Ch. 85 (1931) 401; 100 (1935) 161. E. BRENNER, Oxydations-Reduktionsindikatoren. Die chemische Analyse, 33. Bd. Neuere maßanalytische Methoden, 2. Aufl. 1937. S. 130. J. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse I und II, Berlin 1931.

und unter Schutz gegen Aufnahme von Kohlendioxyd erkaltetem Wasser in einem 50 cm³ Meßkolben unter Zusatz von einigen Tropfen norm. H_2SO_4 (um der Hydrolyse vorzubeugen) hergestellt. Von dieser Lösung wurde etwa je 1 cm³ (≈ 1 mg Fe^{2+}) auf der Analysenwaage genau eingewogen, mit 5 cm³ norm. Schwefelsäure und 1 cm³ 10%iger $MnSO_4$ -Lösung versetzt und mit 1 Tropfen der 0.1%igen Indikatorlösung von Erioglaucin¹⁾ in Wasser angefärbt. Dann wurde unter fortwährendem guten Rühren mit einer etwa 0.005 norm. $KMnO_4$ -Lösung rasch titriert. Der Endpunkt ist erreicht, wenn der Farbumschlag (grün nach rosarot) mindestens 15 Sekunden bestehen bleibt. Das Volumen der zu titrierenden Lösung soll am Anfang 8 bis 10 cm³ nicht übersteigen. Die Maßlösung ist unter kräftigem Rühren in nicht zu großen Anteilen zuzusetzen, um unter Vermeidung örtlicher Übersättigung die Zerstörung des Indikators möglichst hintanzuhalten.

Alle Mikrotitrationen wurden nach Angaben von KNOP ohne CO_2 -Durchleitung vorgenommen, da J. KNOP, O. KUBELKOVÁ (loc. cit. Mitteilung I und II) durch vergleichende, potentiometrische Versuche festgestellt haben, daß das Arbeiten in CO_2 -Atmosphäre nicht nötig erscheint. Um einer merklichen Oxydation des zweiwertigen Eisens während der Arbeit vorzubeugen, genügt die vorher sehr sorgfältige Zubereitung der Fe -II-Salzlösung.

Da die angegebenen Arbeiten eine vorzügliche Darstellung des gesamten Gebietes der Mikrobestimmung des Eisens bringen, haben wir uns unserer Ausgabe gemäß mit einer Versuchsreihe begnügt.

Tabelle 8. 0.005 norm. $KMnO_4$; 1 cm³ Fe -II-Salzlösung ≈ 1 mg Fe^{2+} .
Endvolumen = 9 bis 10 cm³.

m_1	m_2	f
0.9488	3.433	0.276
0.9685	3.497	0.277
0.9601	3.485	0.276
0.9209	3.311	0.278
0.9232	3.329	0.277

Mittel: 0.277

Mittlere Abweichung: 2⁰/₁₀₀

c) Titration von Eisen mit Tri-ortho-phenanthrolin-Eisen-II-Sulfat als Indikator²⁾.

Ein anderer ebenfalls ausgezeichneter Indikator für die Permanganattitration von Eisen in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung

¹⁾ Geliefert von der Chem.-Pharm. Fabrik Heyl & Co., Berlin-Oberschöneweide.

²⁾ G. H. WALDEN, L. P. HAMMETT und R. P. CHAPMAN, J. Amer. chem. Soc.

ist das Tri-ortho-Phenanthrolin-Eisen-II-Salz. Es wurde von G. H. WALDEN, L. P. HAMMETT und R. P. CHAPMAN (loc. cit.) in die Maßanalyse eingeführt und von ihnen auch zur Titration von Eisen-II-Sulfat mit Kaliumpermanganat benutzt. Bei der Titration von kleinen Eisenmengen mit 0.01 norm. $KMnO_4$ -Lösung erhielten die Autoren eine mittlere Abweichung der Ergebnisse von $0.50/_{00}$.

In der Widerstandsfähigkeit gegen zerstörende Oxydation ist das Phenanthrolin-Eisen-II-Ion den Triphenylmethan-Indikatoren entschieden überlegen. Der Umschlag ist scharf und ebenfalls bei schlechter oder künstlicher Beleuchtung gut zu erkennen.

Bei absoluten Mikrobestimmungen ist eine Indikatorkorrektur unerlässlich. Wir haben, wie bei all unseren Versuchsreihen, ohne diese Korrekturen gearbeitet.

Zu allen Titrationen wurde jeweils zu Beginn ein Tropfen der von E. Merck, Chem. Fabrik Darmstadt lieferten $1/_{40}$ mol. Ferroinlösung zugefügt. Der Endpunkt ist in schwefelsaurer Lösung bei dem scharfen Umschlag von einem kräftigen gelblichen Rot zu einem schwachen bläulich-grünen Ton erreicht.

Von der Fe-II-Salzlösung wurde etwa 1 cm^3 ($\approx 1\text{ mg Fe}^{2+}$) genau eingewogen, mit 5 cm^3 norm. Schwefelsäure und 1 Tropfen Indikatorlösung versetzt und unter gutem Rühren mit einer etwa 0.005 norm. $KMnO_4$ -Lösung titriert.

Tabelle 9. 0.005 norm. $KMnO_4$: 1 cm^3 Fe-II-Salzlösung $\approx 1\text{ mg Fe}^{2+}$.
Endvolumen = 8 bis 9 cm^3 .

m_1	m_2	f
0.9212	3.479	0.265
0.9490	3.612	0.263
0.9566	3.655	0.262
0.9514	3.620	0.263
0.9560	3.606	0.265

Mittel: 0.2635

Mittlere Abweichung: $10/_{00}$

Titrationen mit Cerisulfat und Tri-ortho-Phenanthrolin-Eisen-II-Sulfat als Indikator.

Nach N. H. FURMAN¹⁾ sind die Hauptvorteile eingestellter Cer-IV-Sulfatlösungen folgende: 1. Haltbarkeit bis zum Siedepunkt:

53 (1931) 3908; 55 (1933) 2649. — E. BRENNECKE, Die chemische Analyse, 33. Bd. Neuere maßanalytische Methoden, 2. Aufl. 1937. S. 164. Hier auch ausführliches Literaturverzeichnis.

¹⁾ N. H. FURMAN, Die chemische Analyse, 33. Bd. Neuere maßanalytische Methoden, 2. Aufl. 1937. S. 23. Hier auch zahlreiche Literaturangaben.

2. Brauchbarkeit zur Titration von Lösungen, die mit Salzsäure angesäuert sind; 3. Einfachheit der Reaktion, da nur ein Reaktionsprodukt, nämlich Ce^{III} in Frage kommt. Wegen dieser Tatsache ist Ce -IV-Sulfat in seinen Anwendungen oft dem Kaliumpermanangat (Zwischenoxydationsstufen!) überlegen.

Die 0.1 norm. Lösung wurde aus Cerisulfat (Präparat von E. Merck, Chem. Fabrik, Darmstadt, pro analysi mit Garantieschein) nach der Vorschrift von E. Merck, Chem. Fabrik, Darmstadt: „Der Redox-Indikator Tri-*o*-Phenanthrolin-Ferrosulfat und Cerisulfat-Normallösungen in der maßanalytischen Praxis“, hergestellt durch Lösen einer 14.01 g vierwertiges Ce enthaltenden Menge Cerisulfat in 500 cm³ Wasser, die mit 28 cm³ konzentrierter Schwefelsäure ($d = 1.84$) versetzt waren. Nach der Auflösung des Salzes wurde auf 1 l verdünnt und darauf die Flüssigkeit zum Absetzen etwaiger unlöslicher Anteile aus basischem Sulfat über Nacht stehen gelassen.

Die 0.01 norm. Lösung wurde durch entsprechendes Verdünnen von 0.1 norm. Cerisulfat erhalten.

Als Indikator wurde jeweils zu Beginn der Titration ein Tropfen einer 0.01 mol. Ferroinsulfatlösung gegeben.

Titriert wurde eine etwa 0.3 mg Fe^{2+} im Kubikzentimeter enthaltenden Fe -II-Lösung unter Zugabe von 5 cm³ norm. H_2SO_4 mit einer 0.01 norm. Cerisulfatlösung. Eine systematische Durchführung von Versuchsreihen mußte zunächst zurückgestellt werden. Eine Prüfung der Anwendbarkeit der von C. J. VAN NIEUWENBURG und

Tabelle 10. 0.01 norm. Cerisulfat; Fe -II-Salzlösung ≈ 0.3 mg Fe^{2+} im Kubikzentimeter. Endvolumen = 7 bis 8 cm³.

m_1	m_2	f
0.9866	1.944	(0.507)
1.0129	2.024	0.500
1.0143	2.007	0.505
1.0014	1.986	0.503
0.9955	1.990	0.500

Mittel: 0.502

Mittlere Abweichung: $4 \cdot 10^{-3}$

H. B. BLUMENDAL¹⁾ angegebenen Eisen-II-Mikrotitration mit α, α' -Dipyridyl als Indikator für unsere Bürette konnte wegen der verspäteten Lieferung dieses Indikators (Heyl & Co., Chem.-Pharm. Fabrik) nicht mehr vorgenommen werden.

¹⁾ C. J. VAN NIEUWENBURG und H. B. BLUMENDAL, Mikroch. 18 (1935) 39.

Acidimetrische Titrationen.

W. Geilmann und R. HÖLTJE¹⁾ empfehlen nach systematischer Prüfung des Einflusses der Konzentration der Maßlösung auf die Streuung der Analysenresultate die Verwendung von 0.01 norm. Reagenslösungen als die geeignetsten zu mikroacidimetrischen Titrationen. Die theoretische Belegung dieser Erfahrungen zusammen mit umfassenden Darlegungen über dieses Gebiet bringt J. MIKA²⁾.

Titriert wurde eine 0.01 norm. KOH-Lösung mit einer 0.01 norm. HCl-Lösung unter Zugabe von Dimethylgelb³⁾. Dieser Indikator zeichnet sich aus durch geringe Empfindlichkeit gegen Kohlendioxyd und gut erkennbaren Umschlag. Das Endvolumen der Titration soll nach J. MIKA (loc. cit.) etwa 5 cm³ betragen.

Die Kaliumhydroxydlösung wurde, ausgehend von Fixanal, entsprechend mit ausgekochtem Wasser verdünnt und in einer Vorratsflasche aus Jenaer Glas vor CO₂-Zutritt geschützt aufbewahrt. Die Salzsäurelösung wurde ebenfalls aus Fixanal dargestellt. Von der Lösung des Indikators (Kahlbaum-Präparat, 0.01% in Alkohol) wurde jeweils 1 Tropfen angewendet und gegen eine Vergleichslösung folgender Zusammensetzung titriert:

8 cm³ 0.001 mol. (0.29 g auf 1000 cm³) Kaliumbichromatlösung und 40 cm³ 0.01 mol. (3.95 g auf 100 cm³) Kobaltammonsulfatlösung werden auf 100 cm³ verdünnt⁴⁾. Die Farbe dieser Lösung entspricht nach K. O. SCHMITT⁵⁾ bei Dimethylgelb einem p_H von 3.8.

Tabelle 11. 0.01 norm. HCl; 0.01 norm. KOH (1 cm³ = 0.56 mg KOH).
Endvolumen = 5 bis 6 cm³.

m_1	m_2	f
2.5891	2.867	0.903
2.3497	2.583	(0.910)
2.5380	2.810	0.903
2.3722	2.612	0.908
2.4874	2.748	0.905

Mittel: 0.905

Mittlere Abweichung: 2⁰/₁₀₀

¹⁾ W. GEILMANN und R. HÖLTJE, Z. angew. Chem. 167 (1927) 127. ²⁾ J. MIKA, Mikro-acidimetrische Studien I, Mikroch. 9 (1931) 143; Mikroacidimetrische Studien II, Mikroch. 10 (1932) 384; Z. Mikrotitr. der starken Säuren III, Z. analyt. Ch. 86 (1931) 54. ³⁾ E. BRENNKE, Die chemische Analyse, 33. Bd. Neuere maßanalytische Methoden, 2. Aufl. 1937. S. 10.11. J. M. KOLTHOFF, Säure-Basen-Indikatoren, 4. Aufl. Berlin 1932. Die Maßanalyse I und II, Berlin 1931. ⁴⁾ E. BRENNKE, loc. cit., S. 10. ⁵⁾ K. O. SCHMITT, Z. analyt. Ch. 70 (1927) 231.

Angesichts unserer nur relativen Bestimmungen wurde ohne Indikatorkorrektur gearbeitet.

Zusammenfassung.

Die Anwendbarkeit einer Mikrobürette wird an Hand folgender maßanalytischer Methoden dargelegt:

1. Jodometrisch wurden die besten Ergebnisse mit 0.05 norm. Lösungen erhalten. Die mittlere Abweichung der Ergebnisse beträgt hier 1.0/100.

2. Bei der argentometrischen Titration mit Adsorptionsindikatoren erwies sich nur die Bestimmung von 0.05 norm. $AgNO_3$ -Lösungen mit 0.01 norm. $NaCl$ -Lösungen aus dargelegten Gründen für günstig. Mittlere Abweichung der Ergebnisse: 2.0/100.

3. Manganometrisch wurden die besten Ergebnisse für die Titration von $H_2C_2O_4$ mit 0.05 norm. $KMnO_4$ - und 0.01 norm. $H_2C_2O_4$ -Lösungen erhalten. Mittlere Abweichung der Ergebnisse: 0.8/100.

Bei der Bestimmung von Eisen mit Erioglaucin als Indikator wurde die Genauigkeit der zitierten Autoren nicht ganz erreicht. Hier mittlere Abweichung der Ergebnisse: 2.0/100.

Bei der Eisenbestimmung mit Phenanthrolin als Indikator wurde auf 1.0/100 genau titriert.

4. Die einzige cerimetrisch untersuchte Reihe ergibt als mittlere Abweichung 4.0/100.

5. Die acidimetrische Bestimmung erlaubt eine mittlere Genauigkeit von 2.0/100.

6. Die Titrationen mit Hilfe der angegebenen Bürette stehen den gewöhnlichen Verfahren an Schnelligkeit und Bequemlichkeit kaum nach. Wesentliche Abweichungen der Mikroverfahren von den Makroverfahren ergeben sich nicht.

Diese Genauigkeiten werden in Volumina von der Größenordnung 1 cm³ erreicht.

Zum Schluß möchten wir auch an dieser Stelle Frl. Dr. E. BRENECKE für einige wertvolle Hinweise und Anregungen herzlich danken.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

April 1941.

Untersuchungen über den kritischen Zustand. VI.

Die Dampfdruckkurve des Naphthalins bis zum kritischen Punkt.

Von

Erich Schröer.

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 41.)

Beschreibung einer Apparatur, die alle kritischen Daten in einem Meßgang aufzunehmen erlaubt, auch wenn Temperatur und Druck bei höheren Werten liegen. Aufnahme der Dampfdruckkurve des Naphthalins an einer hochgereinigten Probe. Naphthalin zählt zu den „Normalsubstanzen“.

Die vorliegende Arbeit enthält zunächst die Weiterentwicklung der seinerzeit¹⁾ angegebenen Apparatur zur Untersuchung des kritischen Zustandes, nunmehr auch mit gleichzeitiger Druckmessung, so daß man bequem alle kritischen Größen in einer Meßserie bei gleichzeitiger Möglichkeit direkter Augenbeobachtung erhält. Sodann enthält die Arbeit die Dampfdruckkurve des Naphthalins bis zum kritischen Punkt. Durch Prof. BODENSTEIN, der früher diese Frage einer Prüfung unterworfen hatte, jedoch zu Ergebnissen gelangt war, die eine Nachprüfung empfehlen ließen, war 1927 diese Untersuchung angeregt worden. Es hat sich ergeben, daß nur eine sehr weitgehende Reinigung des Materials zu einwandfreien Ergebnissen kommen läßt. Ursprünglich war beabsichtigt, die Untersuchung noch auf weitere Substanzen auszudehnen. Da dies in näherer Zeit nicht erfolgen kann, soll die Veröffentlichung der Ergebnisse nunmehr nachgeholt werden.

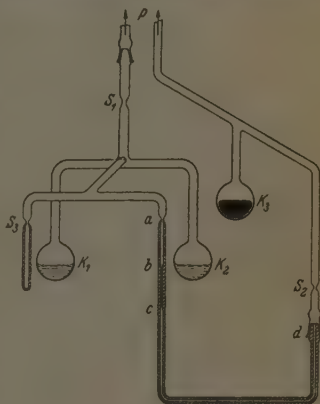


Abb. 1.

¹⁾ Z. physik. Chem. 129 (1927) 80.

Versuchsmaterial: Für die Untersuchungen wurde reinstes Mercksches Naphthalin verwandt, das in die Apparatur, wie sie auf Abb. 1 dargestellt ist, hineinsublimiert wurde. Hier befand es sich zunächst in der Quarzkugel K_1 ; die ganze Apparatur wurde sodann bei P an der Hochvakuumpumpe evakuiert, das Naphthalin danach mehrmals zwischen den Kugeln K_1 K_2 hin und her sublimiert; eventuell entwichenes Gas abgepumpt. Man kann wohl annehmen, daß das Produkt hierdurch weitgehend gereinigt und von eingeschlossener Luft befreit wurde. Nach J. T. BARKER²⁾ soll Naphthalin besonders Phenol als Verunreinigung enthalten, welches durch Umsublimieren nicht zu entfernen ist. Es ist an einer 100-g-Probe die Tribromphenolreaktion mit negativem Erfolge versucht worden. — Als Einschlußmaterial diente Quarz in 4·5 mm starken Röhren mit 2·5 mm lichter Weite; in den Versuchen mit Druckmessungen Quecksilber als druckübertragende Flüssigkeit.

Füllung der Versuchsröhrchen: Die Füllung der Versuchsröhrchen geschah mit der in Abb. 1 wiedergegebenen Anordnung. Diese bestand aus Quarz und war durch zwei Quarzglasschliffe an die Glasapparatur angeschlossen. Zuerst wurde die Apparatur weitgehend evakuiert, sodann bei der Abschmelzstelle S_1 abgeschmolzen, dann wurde, wenn das rechte Rohr gefüllt werden sollte, aus K_3 Quecksilber vorsichtig in das Versuchsrohr hineindestilliert, bis es etwas unterhalb des Schliffes d stand, und danach bei S_2 abgeschmolzen. Nunmehr konnte sowohl in das rechte wie in das linke Rohr Naphthalin hineinsublimiert werden. Im linken geschah dies je nach dem Zweck der Untersuchung bis zu bestimmter Höhe, wonach sofort abgeschmolzen wurde. In das rechte Rohr, das von a bis b ziemlich weit gehalten, von b bis c sehr verengt und schließlich von c bis d wieder weiter verlaufend war, wurde etwa ein Drittel des zur Verfügung stehenden Raumes mit Naphthalin angefüllt, und dieses alles möglichst tief im Rohre angesammelt. Hatte man genug Naphthalin hineinsublimiert, so wurde alles Naphthalin aus den Rohrteilen in die gekühlten Kugeln sublimiert und, während alle mit Naphthalin erfüllten Apparaturteile stark gekühlt gehalten wurden, bei a abgeschmolzen. — Durch vorsichtiges Erwärmen wurde nunmehr alles Naphthalin in den oberen Teil des abgeschmolzenen Rohres sublimiert und nach Öffnen des Schliffes bei d das Quecksilber nachsteigen gelassen. Das Rohr war somit fertig, um es in die Versuchsanordnung zu bringen.

Versuchsanordnung: Die benutzte Versuchsanordnung geht aus Abb. 2 hervor. Sie ist im wesentlichen die Weiterentwicklung des beschriebenen¹⁾ Kupferthermostaten. In die senkrechte Bohrung wurde das Rohr eingeführt, bis seine Spitze an das Ende der Bohrung stieß; nach rechts hin, bei Ziffer 9, wurde es an die druckerzeugende und -messende Apparatur angeschlossen. Diese bestand im wesentlichen aus einem Stahlzylinder, in den sich eine große und eine kleine Spindel mit grobem und feinem Gewinde hineinbewegten und zur Grob- bzw. Feinregulierung dienten. Auf diesem Stahlzylinder ist zugleich das Druckmeßinstrument angebracht. Die Verbindung des Quarzteiles mit der Eisenapparatur wurde durch Einschmelzen eines

¹⁾ J. T. BARKER, Diss. Berlin 1909, S. 16. ²⁾ Z. physik. Chem. **129** (1927) 80.

in den Quarzschliff bei d passenden Stahlrohres mit Schwefel hergestellt. Dies hat sich sehr gut bewährt, keinmal ist ein Mißlingen oder ein Nicht-Dichthalten der Verbindungsstelle vorgekommen. Die so hergestellten Verbindungen halten noch wesentlich höhere Drücke als die hier vorgekommenen aus, es wurde bis 100 kg/cm^2 geprüft. Die Druckmessung geschah durch ein Manometer von Schäffer & Budenberg bis 100 kg/cm^2 , auf dem $1/20 \text{ kg/cm}^2$ ablesbar sind, und

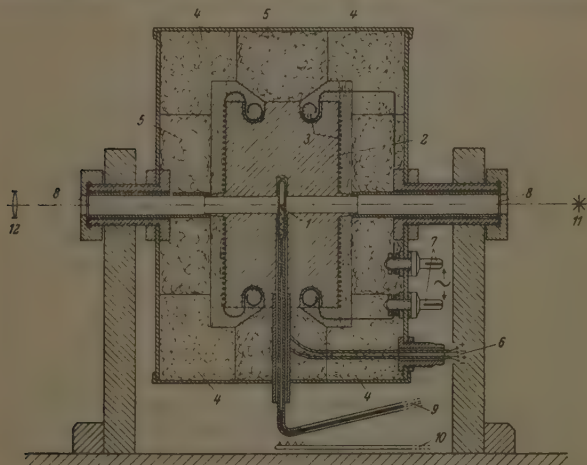


Abb. 2.

dessen Angaben von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüft worden sind. Die Genauigkeit der Druckangabe wäre $1/20 \text{ kg/cm}^2$, aber aus anderen, unten angeführten Gründen ist die Genauigkeit der Druckangaben nicht so hoch (vgl. S. 275).

Die Temperatur wurde durch zwei Silber-Platinsilber-Thermoelemente nach der Angabe¹⁾ gemessen. Die beiden Elemente sind — für andere Zwecke — sehr häufig und genau auf ihre Angabe geprüft worden; die Abhängigkeit der Thermospannung von der Temperatur ist gut bekannt. Die Messung der Thermokraft erfolgte durch

¹⁾ Z. physik. Chem. **129** (1927) 82.

Auskompensation. Die Messung des kritischen Volumens geschah mit einem geschlossenen Rohr, in dem der Meniscus gerade in der Mitte verschwand, die Genauigkeit ist unten angegeben.

Um sonstige Fehlerquellen auszuschließen, war die Berührungsstelle Quecksilber-Naphthalin sehr tief verlegt worden (siehe Abb. 2), um ein Erstarren des Naphthalins aber zu verhüten, wurde das Rohr an dieser Stelle durch eine sehr kleine Gasheizung (10) auf 100° warm gehalten.

Versuchsgang: Der Gang eines Versuches gestaltete sich so: Nach der im vorigen Abschnitt beschriebenen Montierung des Versuchsrohres wurde auf 100° angeheizt, durch Drehen der Spindeln in der Druckapparatur der Stand des Quecksilbers so eingestellt, daß die Füllung des Rohres der kritischen Dichte entspricht. Dann kann während des ganzen Versuches der Stand der Quecksilbersäule fast unverändert bleiben. Sodann wurde weiter aufgeheizt und, war die gewünschte Temperatur erreicht, auf konstante Heizung gestellt. Nachdem der Meniscus genau auf die Mitte eingestellt worden war, ließ man ungefähr eine Einstellzeit von 15 Minuten (während der sich Temperatur und Druck nicht ändern dürfen) verstreichen. Man notierte sodann die Werte und heizte zum nächsten Meßpunkt auf.

Beständigkeit: Vor den eigentlichen Versuchen wurden einige Versuche zur Untersuchung der Beständigkeit des Naphthalins beim Erhitzen vorgenommen. Es wurde einmal umsublimiertes Naphthalin, aber sonst luftfrei, eingefüllt. Nach 24stündigem Erhitzen zeigte sich das eine Rohr gelblich gefärbt, nach 48stündigem Erhitzen ein anderes deutlich gelb gefärbt. Beide Röhrchen wurden hiernach auf den Schmelzpunkt geprüft, es ergab sich 78·8° und 79·4°, also beträchtlich erniedrigt. (Vielleicht hatte sich hier Naphthazen gebildet.) Das stärker gefärbte Röhrchen wurde sodann unter Wasser geöffnet, das Wasser drang bis auf eine kleine Blase ein. Ein anderes Rohr, das allerdings nicht so lange erhitzt wurde, aber nach dreimaligem Umsublimieren gefüllt wurde, blieb weiß und zeigte keine merkliche Gasentwicklung. Ebenso blieben die zu den Versuchen verwandten Rohre weiß, doch vielleicht nicht unzersetzt, denn die Aufnahme des Kondensationsstückes einer Isotherme (446°) zeigte eine Druckzunahme von $\sim 0\cdot4$ kg/cm² auf die Länge des Kondensationsstückes, das entspricht keiner großen, aber immerhin einer merklichen Verunreinigung (schätzungsweise vielleicht 0·3 bis 0·5% maximal) und

beeinflußt somit die Ergebnisse. — Ein anderes Rohr, dessen Messungen nicht verwertet wurden, wies sogar noch mehr Druckzunahme auf. Beobachtungen über die Verträglichkeit mit Quecksilber und Quecksilberdampf haben ergeben, daß keine Reaktion stattfindet, wohl aber muß man sich hüten, daß das Quecksilber zu warm wird, es geht am kritischen Punkt des Naphthalins schon mit einem beträchtlichen Partialdruck in die Gasphase; aus diesem Grunde ist die Berührungsstelle Naphthalin — Quecksilber so weit nach unten verlegt.

Versuchsergebnisse.

1. Kritischer Punkt.

Aus Messungen mit dem Röhrchen 3, dessen Verhalten am besten war, hat sich die Temperatur, bei der der Meniscus¹⁾ verschwindet, zu $479^{\circ}5'$ ergeben, etwa $0^{\circ}5'$ höher liegt die Schlierengrenze, d. h. bis zu dieser Temperatur sind noch starke Schlieren bemerkbar, oberhalb 480° erscheint der Inhalt des Röhrchens homogen. Aus den Messungen der Dampfdruckkurve ergab sich als kritische Temperatur, d. h. die Temperatur, bei der der Meniscus in Ruhe verschwand, zu 478° am ersten Tag, wo sehr schnell bis in die Nähe der kritischen Temperatur erhitzt wurde, am zweiten Tag am Ende der Ausmessung der Dampfdruckkurve $478^{\circ}5'$. Bei diesen Versuchen, wo während des Verschwindens des Meniscus nicht gerührt wurde, zeigte sich, wie immer, daß der Meniscus im Augenblick des Verschwindens sich in eine undurchsichtige Zone auflöst, die erst nach etwas Temperatursteigerung sich aufklärt. Beim Abkühlen des geschlossenen Rohres (3) und ohne Rühren erscheint zunächst eine Opalescenzfärbung, die zwischen gelb-rot und braun liegt, sodann wenige Zehntelgrade tiefer die weiße Opalescenz (Emulsion feinsten Tröpfchen), sodann aus ihr der Meniscus bei 478° . — Der optische kritische Punkt liegt demnach bei $478^{\circ}5'$ ²⁾, der kritische Punkt, der sich nach der Isothermenmethode ergeben würde, läge schätzungsweise bei 480° . — Der kritische Druck ergibt sich aus den Dampfdruckmessungen durch Extrapolation zu 42 kg/cm^2 (GUYE und MALLET: $39^{\circ}3 \text{ Atm.} = 40^{\circ}6 \text{ kg/cm}^2$). — Die kritische Dichte wurde durch Auswägen eines Röhrchens bestimmt, in dem der Meniscus in der Mitte verschwand,

$$D_{\text{kr.}} = 0^{\circ}314 \text{ g/cm}^3.$$

¹⁾ Bei den Versuchen wurde gerührt.

²⁾ GUYE und MALLET (Arch. Genève

(4) 13 (1902) 28) geben $468^{\circ}2'$ an.

Die Erfüllung der GULDBERGSchen Regel ist 0·652, d. h. ungefähr zwei Drittel (Abweichung 1·7 %). Die Abweichung von idealem Gas ist

$$\frac{R \cdot T_{kr.}}{p_{kr.} v_{kr.}} = \frac{8 \cdot 313 \cdot 10^7 \cdot 153}{42 \cdot 981600 \cdot 3 \cdot 185 \cdot 128} = 3 \cdot 725,$$

d. h. sehr nahe den Werten, wie sie andere normale Stoffe aufweisen (Mittel 3·75).

2. Dampfdruckkurve.

Die Messungen, die zur Verfolgung der Dampfdruckkurve ausgeführt wurden, sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die drei ersten Werte sind einer Arbeit von J. M. CRAFTS¹⁾ entnommen, der letzte Wert durch Extrapolation gewonnen. Die Darstellung der Messungen erfolgt durch das Schaubild (Abb. 3), wo aus der Tabelle die p - und t -Werte eingetragen sind. — Weiterhin ist zur Prüfung der Beziehung $\log p = a/T$ in Spalte 4 $1/T$, in Spalte 8 $\log p$ berechnet, die Darstellung der Abhängigkeit erfolgt durch das Schaubild (Abb. 4). Man sieht, daß die Geradlinigkeit recht gut erfüllt ist mit einer geringen

Tabelle 1. Dampfdruckkurve des Naphthalins zwischen Siedepunkt und kritischer Temperatur.

mV	t°	$T_{\text{abs.}}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	ϑ	$1 - \frac{1}{\vartheta}$	P in kg/cm ²	$\log_{10} p$	π	$\log \pi$
—	218	491	0·2036	0·652 ₀	—0·534 ₀	[1·03]		0·0238	—1·623
—	250	523	0·1912	0·694 ₅	0·440	2·02	0·306	0·048 ₂	—1·317 ₅
—	300	573	0·1745	0·761 ₀	0·314 ₀	4·91	0·691	0·1169	—0·932 ₁
9·470 ₈	327· ₅	600· ₅	0·1665 ₅	0·797 ₅	0·254 ₀	7·5	0·847	0·178 ₆	—0·748
10·34 ₅	349	622	0·1608	0·826 ₀	0·210 ₃	10·10	1·004	0·241	0·618
10·85 ₄	361	634	0·1577	0·854 ₀	0·171 ₁	11·90	1·076	0·283	0·548
11·44 ₅	375	648	0·1543	0·8606	0·162 ₀	15·20	1·182	0·362	0·441
12·05 ₆	389	662	0·1509	0·8791	0·137 ₇	16·30	1·212	0·388	0·411
12·54 ₀	400· ₅	673· ₅	0·1484	0·894 ₅	0·118 ₀	18·75	1·273	0·446	0·351
13·18 ₀	414· ₅	687· ₅	0·1454	0·9130	0·095 ₃	21·45	1·331	0·510	0·292
13·55	423	696	0·1436	0·924 ₃	0·082 ₀	23·70	1·375	0·564	0·249
13·70 ₀	426	699	0·1430 ₅	0·928 ₂	0·077 ₃	24·50	1·389	0·583	0·234
13·96 ₈	431· ₅	704· ₅	0·1419 ₅	0·9355	0·069 ₀	25·50	1·407	0·607	0·217
14·26 ₅	438	711	0·1406 ₅	0·944 ₂	0·059 ₂	27·30	1·436	0·650	0·187
14·762	448	721	0·1387	0·957 ₅	0·044 ₄	30·50	1·484	0·726	0·139
15·09 ₀	454· ₅	727· ₅	0·1374 ₅	0·966 ₀	0·035 ₃	32·30	1·509	0·769	0·114
15·33 ₀	459· ₅	732· ₅	0·1365 ₅	0·9728	0·028 ₀	34·00	1·531	0·810	0·092
15·55 ₇	463· ₅	736· ₅	0·1358	0·9780	0·022 ₃	35·40	1·549	0·843	0·074
15·76 ₁	467	740	0·1351	0·9825	0·017 ₉	36·90	1·567	0·879	0·056
16·00 ₃	472	745	0·1342	0·9894	0·010 ₄	38·65	1·587	0·920	0·036
16·23 ₃	476	749	0·1335 ₃	0·9946	0·005 ₇	40·40	1·606	0·962	0·017
16·37 ₄	477· ₅	750· ₅	0·1332	0·9962	0·002 ₃	41·15	1·614	0·980	0·009
16·38 ₈	478· ₅	751· ₅	0·1330 ₅	0·9980	0·002 ₁	41·25	1·615	0·982	0·008
16·475	480	753	0·1328	1·000	0·0000	[42·0]	1·623	1·000	0·000

¹⁾ J. M. CRAFTS, J. physik. Chem. 11 (1913) 429.

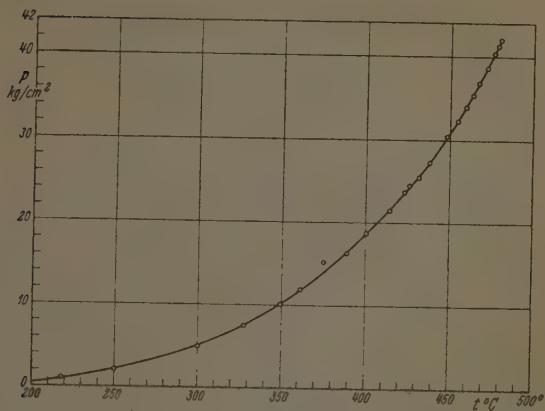


Abb. 3.

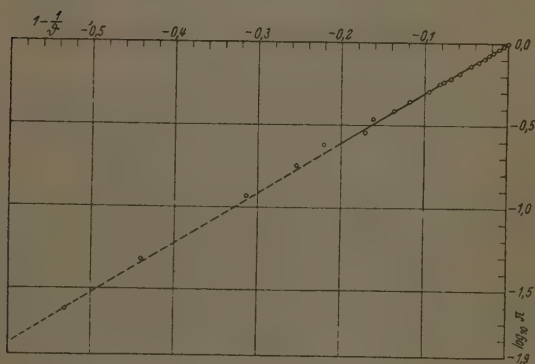


Abb. 4.

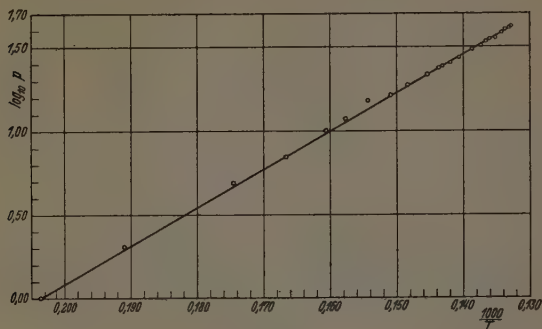


Abb. 5.

Abweichung nach dem Siedepunkt hin. Schließlich ist zur Prüfung der VAN DER WAALSSchen Dampfdruckkurve $\log \pi = f(1 - 1/\vartheta)$ in Spalte 6 ($1 - 1/\vartheta$), in Spalte 9 und 10 π gesp. $\log \pi$ berechnet und in das Schaubild (Abb. 5) eingetragen worden. Es ergibt sich der Koeffizient f zu 3'05, also ganz in der Größenordnung von Normalstoffen, zu denen hiermit das Naphthalin zu zählen ist.

Zur Zeit Dievenow auf Wollin.

Das Molekulargewicht von gasförmigem Schwefel.

Von

W. Klemm und H. Kilian¹⁾.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 2. 5. 41.)

Eine Neubestimmung der Dichte von gasförmigem Schwefel führt durchweg zu etwas höheren Werten, als sie von G. PREUNER und W. SCHUPP angegeben wurden.

Die Untersuchungen über die Molekulargröße des gasförmigen Schwefels, über die früher unter anderem von O. BLEIER und L. KOHN²⁾ sowie von H. BILTZ und G. PREUNER³⁾ gearbeitet worden war, schienen durch eine Arbeit von G. PREUNER und W. SCHUPP⁴⁾ zum Abschluß gekommen zu sein. Diese Autoren hatten mit einem Quarzspiralanometer Gasdichten zwischen 300° und 850° gemessen. Ihre Messungen führten zu dem Ergebnis, daß eine direkte Dissoziation der S_8 - in S_2 -Moleküle sicher auszuschließen ist. Auch mit der naheliegenden Annahme $S_8 \rightarrow S_4 \rightarrow S_2$ läßt sich nur ein Teil der Isothermen darstellen. Dagegen sind die Isothermen durchweg mit der Annahme $S_8 \rightarrow S_6 \rightarrow S_2$ vereinbar, und es ergeben sich die Wärmetönungen:

$$3 S_8 = 4 S_6 - 29 \text{ kcal}$$

$$\text{und} \quad S_6 = 3 S_2 - 64 \text{ kcal.}$$

Die Messungen von PREUNER sind bei vielen modernen Untersuchungen zugrunde gelegt worden, so z. B. bei der Auswertung der Messungen von W. BILTZ über Schwefelgleichgewichte über Sulfiden.

Als wir bei einer Untersuchung, für die wir das Dissoziationsgleichgewicht von Schwefel brauchten, einige Vergleichsmessungen anstellten, erhielten wir Ergebnisse, die mit denen von PREUNER nur mäßig übereinstimmten. Wir haben daher eine Neubestimmung der Gasdichte des Schwefels durchgeführt, über die wir im folgenden kurz berichten wollen. Wir betrachten die Untersuchung noch nicht als abgeschlossen; es erscheint uns jedoch eine vorläufige Mitteilung darüber wünschenswert, da im Augenblick aus äußeren Gründen eine Fortführung nicht möglich ist.

¹⁾ D 86. ²⁾ O. BLEIER und L. KOHN, Mh. Chem. 21 (1900) 575. ³⁾ H. BILTZ und G. PREUNER, Z. physik. Chem. 89 (1901) 3. ⁴⁾ G. PREUNER und W. SCHUPP, Z. physik. Chem 68 (1909) 129.

Für die Messungen benutzten wir eine Anordnung, die grundsätzlich der von R. JUZA und W. BILTZ¹⁾ angegebenen entsprach: Eine Quarzbirne von etwa 50 cm³ Inhalt, die sich in einem elektrisch geheizten Ofen befand, war über eine elektrisch geheizte Quarzkapillare mit einem Quarzspiralmanometer nach BODENSTEIN verbunden. Das Quarzspiralmanometer, das zur Vermeidung einer Nullpunktverschiebung stets auf der gleichen Temperatur ($\sim 750^\circ$) gehalten wurde, diente als Nullinstrument; der Druck wurde an einem Quecksilbermanometer²⁾ abgelesen. Die Empfindlichkeit des Spiralmanometers war so gewählt, daß Druckunterschiede von 0.5 mm sicher erkannt werden konnten.

Da es sich nicht um Messungen höchster Präzision handeln sollte, wurde darauf verzichtet, durch Einbau eines Metallblockes in den Ofen eine sehr weitgehende Temperaturkonstanz zu erreichen. Man war so der Notwendigkeit enthoben, bei den höchsten Temperaturen das Meßgefäß durch besondere Maßnahmen vor der Reaktion mit dem Metall bzw. sich bildendem Metalloxyd zu schützen. Um über den ganzen Raum des Gefäßes gleichmäßige Temperatur zu erhalten, waren Sonderheizungen in den Ofen eingebaut.

Durch eine besondere Versuchsreihe stellten wir fest, daß die Temperatur des 10 cm langen Gefäßes an den Enden von der in der Mitte gemessenen nur wenig abwich; so wurde z. B. gemessen:

Am oberen Gefäßrand	530°	736°	962°
2 cm darunter	527°	736°	967°
Mitte	522°	733°	970°
2 cm über unterem Rand	520°	731°	970°
Am unteren Gefäßrand	520°	732°	972°
	523°	733°	970°

Wie man sieht, ist die Temperaturkonstanz im unteren Teil des Gefäßes sehr befriedigend; im oberen wurde sie durch die Heizwicklung der Kapillare etwas beeinflusst. Da die Kapillare auf etwa 750° geheizt wurde, nimmt bei den tieferen Temperaturen die Temperatur nach oben etwas zu, während sie bei den höchsten etwas abfällt. Da wir jedoch keine höhere Meßgenauigkeit als 1% anstrebten, dürfte der Unterschied belanglos sein.

Zur Auswertung der Messungen wurden die idealen Gasgesetze zugrunde gelegt. Für die geringen Gasmengen, die sich in der Kapillare und in der Manometerspirale befanden, wurden Korrekturen angebracht.

¹⁾ R. JUZA und W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **190** (1930) 163.

²⁾ Die Reduktion auf 0° wurde durchgeführt.

Tabelle 1. Interpolierte ν -Werte bei verschiedenen Drucken und Temperaturen.

450°		500		550		600		650		700		750		800		850	
p	ν	p	ν	p	ν	p	ν	p	ν	p	ν	p	ν	p	ν	p	ν
71	5.77	94	4.71	131	3.55	176	2.85	222	2.39	251	2.17	271	2.09	290	2.06	305	2.05
162	6.15	133	4.93	178	3.90	245	3.04	316	2.48	368	2.24	403	2.13	429	2.09	454	2.07
170	6.42	197	5.40	260	4.22	285	3.26	370	2.65	444	2.32	493	2.21	529	2.15	561	2.11
223	6.44	208	5.61	261	4.34	353	3.39	460	2.74	535	2.39	624	2.23	671	2.17	708	2.14
304	6.64	245	5.62	267	4.57	360	3.59	484	2.86	600	2.42	672	2.25	726	2.17	771	2.15
398	6.71	269	5.82	315	4.68	423	3.68	563	2.92	717	2.46	680	2.23	733	2.17		
497	6.81	365	5.98	336	4.91	460	3.88	605	3.05	756	2.56						
507	6.86	467	6.13	458	5.08	589	4.14	762	3.42								
		568	6.35	461	5.11	601	4.16	786	3.26								
		584	6.36	580	5.20	752	4.33										
				700	5.54												
					5.47												

Zur Eichung der Apparatur wurden Messungen mit Quecksilber durchgeführt. Sie ergaben Werte, die bei Temperaturen zwischen 500° und 1000° und Drucken zwischen 270 und 500 mm etwa 0.8% über denen lagen, die man unter der Annahme einatomiger Moleküle bei Gültigkeit der idealen Gasgesetze erwartet hatte. Bei Verwendung der doppelten Substanzmenge lagen die Abweichungen bei etwa 2%. Abweichungen dieser Größe von den idealen Gasgesetzen waren zu erwarten.

Allerdings hätte man bei einer Erhöhung der Temperatur eine größere Annäherung an den idealen Gaszustand erwarten sollen als bei tieferen, was wir nicht fanden. Es ist demnach möglich, daß unserer Apparatur noch ein kleiner systematischer Fehler anhaftet und daß die bei hohen Temperaturen gemessenen Werte um 1 bis 2% zu hoch sind.

Aus dem mit Schwefel erhaltenen Meßergebnissen wurden die Druckwerte und Molekulargrößen für 450°, 500°, 550°, 600°, 650°, 700° und 850° interpoliert und daraus die Atomzahl ν berechnet, die ein Molekül unter den jeweiligen Bedingungen im Mittel enthielt. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 1 zusammengestellt und in Abb. 1 wiedergegeben. In der Abbildung sind die jeweils zusammengehörigen Punkte einer Meßreihe durch dünn gestrichelte Linien bezeichnet. Dabei ist die Größe der Kreise

so gewählt, daß sie einer Fehlergrenze von $\pm 1\%$ entspricht. Die gefundenen Werte von PREUNER und SCHUPP sind durch Kreuze, die von ihnen berechneten Isothermen durch gestrichelte Linien angegeben.

Aus der Abbildung ergibt sich folgendes:

1. Sowohl bei der Messung von PREUNER als auch bei unseren eigenen streuen die Werte etwas stärker, als man es nach den Fehlerquellen der Methode erwartet hätte.

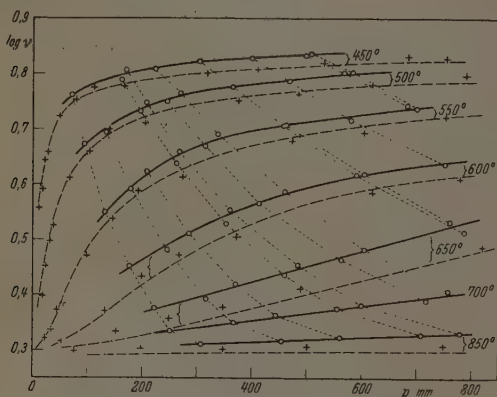


Abb. 1. ν -Werte für gasförmigen Schwefel.

+ PREUNER und SCHUPP. o Hier gefunden.

Eine Erklärung hierfür kann zur Zeit noch nicht gegeben werden. Wir haben uns bei jeder Meßreihe überzeugt, daß der Druck sowohl am Anfang als auch am Ende der Messung bei auf Zimmertemperatur abgekühltem Meßgefäß Null war. Wir haben ferner systematische Versuche angestellt, ob die Einstellung der Gleichgewichte etwa so langsam erfolgt, daß wir Ungleichgewichte beobachteten. Das ist jedoch nicht der Fall; Werte bei steigender und fallender Temperatur zeigten, nachdem bei jeder Einzelmessung die Temperatur etwa $\frac{1}{2}$ Stunde konstant gehalten worden war, übereinstimmende Ergebnisse.

Um eine Reaktion des Schwefels mit dem Quarz kann es sich unter unseren Bedingungen auch nicht handeln; denn Proben, die während einer Meßreihe absichtlich einige Tage auf 1000° erhitzt worden waren, ergaben nach diesem Erhitzen bei tieferen Temperaturen die gleichen Druckwerte wie vorher. Zur Verwendung kamen verschiedene Schwefelproben, die mehrfach (sieben- bis achtmal) im Vakuum destilliert waren. Die Einwaagen wurden mit einer Mikrowaage gemacht, so daß eine Ungenauigkeit der Wägung ebenfalls nicht in Frage kommt.

2. Trotz dieser Streuung ist jedoch deutlich zu erkennen, daß die von uns gemessenen Molekulargewichte durchweg höher liegen als die von PREUNER und SCHUPP bestimmten.

Bei einer Durchsicht der PREUNERSchen Arbeit ist schwer zu erkennen, welcher systematische Fehler den Autoren unterlaufen sein sollte. Bedauerlich ist, daß die Eichmessungen von PREUNER und SCHUPP mit Quecksilbersich nur über einen verhältnismaßig kleinen Bereich (Drucke zwischen 38 und 187 mm und Temperaturen zwischen 260° und 450°) beziehen. Außerdem sind sie nicht sehr befriedigend; denn die erhaltenen ν -Werte sind durchweg kleiner als Eins (bis zu 21,2%). Es liegt also hier anscheinend ein geringer systematischer Fehler vor.

Nun beträgt die Differenz zwischen den von uns und den von PREUNER gefundenen ν -Werten für Schwefel bei 450° 3 bis 4%; dies würde durch einen systematischen Fehler bei PREUNER und SCHUPP, wie er nach Eichmessungen wahrscheinlich ist, erklärbar sein.

Bei höheren Temperaturen sind die Abweichungen allerdings wesentlich größer; sie betragen bei 650° mehr als 10%. Es ist daher sehr bedauerlich, daß PREUNER und SCHUPP bei diesen Temperaturen Eichmessungen nicht durchgeführt haben. Für uns liegt kein Grund vor, an der Richtigkeit unserer Bestimmungen zu zweifeln, wenn es nach S. 281 auch möglich ist, daß sie bei höheren Temperaturen 1 bis 2% zu hoch sind.

Es ist geplant, mit verbesserten Hilfsmitteln noch eine genauere Bestimmung des Schwefelgleichgewichtes durchzuführen und auch andere Meßmethoden anzuwenden, um diese wichtige Frage zu einer endgültigen Lösung zu führen. Eine thermodynamische Auswertung unserer Messungen wollen wir bis dahin zurückstellen. Der Zweck dieser Mitteilung ist vielmehr der, darauf hinzuweisen, daß die PREUNER-SCHUPPschen Messungen zum mindesten für größere Genauigkeitsansprüche einer Nachprüfung bedürftig sind.

Der I. G. Farbenindustrie, Werk Leverkusen, danken wir herzlich für die Unterstützung dieser Untersuchung.

Danzig-Langfuhr, Institut für Anorganische Chemie der Techn. Hochschule.

Dipolmomentmessungen an Galliumchlorid und dessen Molekülverbindungen¹⁾.

7. Mitteilung von Untersuchungen an anorganischen Halogeniden und deren Molekülverbindungen²⁾.

Von

H. Ulich und G. Heyne.

(Eingegangen am 2. 5. 41.)

Es wird die Herstellung von $GaCl_3$ sowie der Additionsverbindungen $GaCl_3$ -Benzonitril, $GaCl_3$ -*p*-Nitrotoluol und $GaCl_3$ -Benzoylchlorid beschrieben. Mit diesen Substanzen werden Dipolmomentmessungen in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff durchgeführt.

1. Darstellung des $GaCl_3$.

Da die übliche Darstellung des $GaCl_3$ aus *Ga*-Metall und Chlor ziemlich heftig verläuft, versuchten wir die Darstellung aus $Ga + HCl$, die sich gut bewährte.

Hierbei wurde das metallische Gallium in einem Porzellanschiffchen einem trockenen HCl -Ström ausgesetzt. Bei etwas über $200^\circ C$ begannen sich dichte weiße Schwaden von $GaCl_3$ zu entwickeln, die sich in einer Vorlage niederschlugen. Um das Gallium vollständig in $GaCl_3$ zu verwandeln, wurde die Temperatur allmählich bis gegen $400^\circ C$ erhöht. Das in der Vorlage gesammelte Produkt wurde in ein Kölbchen hinabgeschmolzen.

Zur weiteren Reinigung wurde das Präparat aus sorgfältig gereinigtem Tetrachlorkohlenstoff oder auch Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Man erhält so ein rein weißes gut kristallisiertes Präparat.

2. Das Verhalten von $GaCl_3$ in organischen Lösungsmitteln.

In allen organischen Lösungsmitteln, die untersucht wurden, löste sich das $GaCl_3$ unter Erwärmung und Gelb- oder Braunfärbung der Lösung, soweit nicht hochgereinigte Flüssigkeiten zur Anwendung

¹⁾ Diese Messungen wurden schon vor einigen Jahren ausgeführt und nur in Form einer Dissertation (G. HEYNE, Rostock 1935) niedergelegt. Ihre Veröffentlichung in einer Zeitschrift unterblieb zunächst, da die Absicht bestand, sie noch zu vervollständigen. Bei dem wachsenden Interesse, das den Verbindungen des Galliums zukommt, scheint es uns aber richtig, sie nicht länger zurückzuhalten.

²⁾ 6. Mitteilung dieser Reihe: Z. physik. Chem. (B) 17 (1932) 169.

kamen. Wurde Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther durch fraktionierte Destillation über P_2O_5 oder Na oder $AlCl_3$ sorgfältig gereinigt, dann ging das $GaCl_3$ farblos und klar in Lösung.

3. Herstellung der Additionsverbindungen.

Zur Herstellung der Verbindungen sowie zum Umkristallisieren und Trocknen diente der von Ulich beschriebene Apparat¹⁾.

Es wurden folgende Verbindungen hergestellt:

a) $GaCl_3$ -Benzonitril, $GaCl_3 \cdot C_6H_5CN$.

10 g $GaCl_3$ in 150 bis 200 cm³ CS_2 wurden mit der äquimolaren Menge Benzonitril einige Zeit schwach erwärmt. Darauf wurde die Lösung unter ständigem Schütteln einige Zeit in Eis-Kochsalz-Gemisch gehalten. Hierbei kristallisierte die Substanz in schönen weißen Kristallen aus. Sie wurden auf der Filterplatte des Umkristallisierapparates gesammelt und mit CS_2 gewaschen, dann durch Hindurchsaugen von trockener Luft und Erhitzen auf 80° bis 90° von CS_2 befreit. Die Substanz, die sich an feuchter Luft sogleich zersetzt, löst sich leicht in Benzol farblos auf. Schmelzpunkt: 125°. In entsprechender Weise wurde auch die Verbindung $GaCl_3$ -Propionitril in schönen weißen Kristallen erhalten, aber nicht zu Messungen verwandt.

b) $GaCl_3$ -p-Nitrotoluol, $GaCl_3 \cdot C_6H_4(NO_2)(CH_3)$.

10 g $GaCl_3$ in 150 cm³ CS_2 wurden mit der äquimolaren Menge Paranitrotoluol kurze Zeit im Umkristallisierapparat erwärmt, darauf filtriert, dann das Filtrat im Eis-Kochsalz-Gemisch geschüttelt. Nach kurzer Zeit kam die Substanz in goldgelben Blättchen heraus. Sie wurden auf der Filterplatte gesammelt, mit CS_2 gewaschen und durch Hindurchsaugen von trockener Luft und Anheizen bis 70° getrocknet. Die Substanz zersetzt sich in feuchter Luft und ist leicht löslich in Benzol. Schmelzpunkt: 95°.

c) $GaCl_3$ -Benzoylchlorid, $GaCl_3 \cdot C_6H_5COCl$.

Der Ansatz war der gleiche wie bei den vorgenannten Präparaten, nur mußte die Lösung in diesem Falle bedeutend länger in der Kältemischung geschüttelt werden, bis die Substanz in großen Nadeln herauskam. Sie wurde filtriert, gewaschen und durch Hindurchsaugen von trockener Luft getrocknet. Während aus CS_2 ein gefärbtes Pro-

¹⁾ H. Ulich, Chem. Fabrik 4 (1931) 278.

dukt erhalten wurde, war das aus CCl_4 hergestellte fast farblos. Ihm wurde zu den weiteren Messungen der Vorzug gegeben. Schmelzpunkt: 46° .

Die Zusammensetzung der Verbindungen wurde in allen Fällen durch Cl -Analyse sichergestellt.

4. Meßverfahren und Berechnung.

Die Apparatur zur Messung der Dielektrizitätskonstanten war die gleiche wie früher¹⁾. Das Berechnungsverfahren und die benutzten Formelzeichen sind ebenfalls die gleichen, und zwar bedeutet x_2 den Molenbruch des gelösten Stoffes, ε die DK der Lösung, V deren mittleres Molvolumen in Kubikzentimeter, das sich, wie angenommen wird, additiv aus den Molvolumen der beiden Komponenten V_1 und V_2 zusammensetzt nach

$$V = V_1 x_1 + V_2 x_2 = V_1 + x_2 (V_2 - V_1),$$

ferner P die mittlere Molpolarisation der Lösung in Kubikzentimeter, definiert durch

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot V.$$

Diese setzt sich ebenfalls additiv aus P_1 und P_2 , den Molpolarisationen von Lösungsmittel und Gelöstem, zusammen, so daß sich die letztere ergibt nach

$$P_2 = \frac{P - P_1}{x_2} + P_1.$$

Man extrapoliert sodann P_2 auf unendliche Verdünnung. Zieht man von diesem Wert die Beträge der Elektronen und Atompolari-sation (P_E und P_A) ab, so bleibt die Orientierungspolarisation P_0 . Aus dieser erhält man endlich das Dipolmoment μ des gelösten Stoffes in DEBYE-Einheiten (D) nach

$$\mu = 0.01273 \cdot \sqrt{P_0 \cdot T}.$$

Das bequemere Rechnungsverfahren, das in einer anderen Veröffentlichung angewandt wurde²⁾, ist in Fällen, wo P_2 stark konzentrationsabhängig ist, wie bei den zur Assoziation neigenden Komplexmolekeln mit hohem Dipolmoment, die wir hier untersuchen, zu ungenau.

¹⁾ H. ULICH und W. NESPITAL, Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 294.

²⁾ H. ULICH, H. PEISKER und L. F. AUDRIETH. Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1677.

5. Meßergebnisse.

 $GaCl_3$ in Benzol, $16^\circ C$.

Die Dichte von geschmolzenem $GaCl_3$ bei $80^\circ C$ wurde zu 2.29 bestimmt. Hieraus folgt das Molvolumen $V_2 = 77 \text{ cm}^3$.

x_2	ϵ	\bar{V}	\bar{P}	P_2
0	2.290	88.48	26.60	—
0.02172	2.628	88.23	31.01	230
0.03032	2.751	88.13	32.47	221

 $GaCl_3$ in Schwefelkohlenstoff, $18.5^\circ C$, $V_2 = 77 \text{ cm}^3$.

x_2	ϵ	V	P	P_2
0	2.640	60.17	21.26	—
0.005545	2.655	60.26	21.41	48
0.00669	2.655	60.28	21.42	45

 $GaCl_3$ in Tetrachlorkohlenstoff.1. Meßreihe $13^\circ C$, $v_2 = 77 \text{ cm}^3$.

x_2	ϵ	\bar{V}	P	P_2
0	2.250	95.72	28.16	—
0.01235	2.265	95.49	28.31	40

2. Meßreihe $21.5^\circ C$, $V_2 = 77 \text{ cm}^3$.

x_2	ϵ	V	P	P_2
0	2.238	96.68	28.24	—
0.04025	2.322	95.88	29.31	55

 $GaCl_3 \cdot C_6H_5CN$ in Benzol.

Die Dichte der Lösung $x_2 = 0.00885$ wurde bei $19^\circ C$ zu 0.89202 bestimmt. Hieraus folgt $V_1 = 89.60$ und $V_2 = 178 \text{ cm}^3$. Addition der Molvolumen von $GaCl_3$ (77 cm^3) und C_6H_5CN (103 cm^3) gibt $V_2 \approx 180 \text{ cm}^3$. Gerechnet wurde mit $V_2 = 178 \text{ cm}^3$.

1. Meßreihe, $19^\circ C$.

x_2	ϵ	V	P	P_2
0	2.284	88.81	26.60	—
0.00121	2.418	88.91	28.52	1610
0.00324	2.659	89.10	31.71	1604
0.00651	3.036	89.39	36.12	1489
0.00885	3.343	89.60	39.28	1459

2. Meßreihe, 19° C.

x_2	ϵ	\bar{V}	\bar{P}	P_2
0	2·284	88·81	26·60	—
0·00259	2·573	89·04	30·62	1579

 $GaCl_3 \cdot p-C_6H_4(CH_3)(NO_2)$ in Benzol.

Die Dichte der Lösung $x_2=0·00799$ wurde bei 20° C zu 0·8906 bestimmt. Hieraus folgt $V=89·85$ und $V_2=206$ cm³. Addition der Molvolumen von $GaCl_3$ (77 cm³) und $p-C_6H_4(CH_3)(NO_2)$ (123 cm³) gibt $V_2 \approx 200$ cm³. Mit diesem Wert wurde gerechnet.

1. Meßreihe, 20° C.

x_2	ϵ	\bar{V}	P	P_2
0	2·282	88·91	26·60	—
0·00309	2·663	89·25	31·81	1713
0·00568	3·016	89·54	35·98	1678
0·00637	3·044	89·62	36·30	1549
0·00779	3·211	89·77	38·09	1503

2. Meßreihe, 16° C.

In der letzten Spalte sind die mit Hilfe der Beziehung $P_2 \cdot T = \text{const}$ auf 20° C umgerechneten P_2 -Werte angegeben.

x_2	ϵ	\bar{V}	P	P_2 (16° C)	P_2 (20° C)
0	2·290	88·48	26·60	—	—
0·00417	2·838	88·94	33·79	1760	1727
0·00841	3·375	89·42	39·48	1559	1538
0·01274	3·934	89·90	44·47	1430	1411

 $GaCl_3 \cdot C_6H_5COCl$ in Tetrachlorkohlenstoff.

Die Dichte der Lösung $x_2=0·01192$ wurde bei 21° C zu 1·5955 bestimmt. Hieraus folgt $V=97·68$ und $V_2=184$ cm³. Addition der Molvolumen von $GaCl_3$ (77 cm³) und C_6H_5COCl (116 cm³) gibt $V_2=193$ cm³. Gerechnet wurde mit $V_2=190$ cm³.

1. Meßreihe, 21° C.

x_2	ϵ	\bar{V}	P	P_2
0	2·238	96·62	28·21	—
0·00407	2·504	97·00	32·38	1052
0·01233	3·166	97·77	40·95	1060

2. Meßreihe, 21° C.

x_2	ϵ	\bar{V}	\bar{P}	P_2
0	2·238	96·62	28·21	—
0·003315	2·449	96·93	31·56	1040
0·007915	2·764	97·36	36·05	1019
0·01192	3·058	97·73	39·75	1005

6. Besprechung der Meßergebnisse.

a) Verhalten und Konstitution des $GaCl_3$ in den untersuchten Lösungsmitteln.

Nach den Dampfdichtemessungen von FISCHER und JÜBERMANN¹⁾ ähnelt $GaCl_3$ im Dampfzustand den Aluminiumhalogeniden, jedoch ist das Gleichgewicht



nicht so weit zugunsten der Doppelmolekeln verschoben wie bei $AlCl_3$ oder $AlBr_3$. Die Dissoziationswärme der Doppelmolekeln ist nur 21 kcal für Ga_2Cl_6 gegen 29·0 für Al_2Cl_6 und 26·5 für Al_2Br_6 . Man wird daher auch für $GaCl_3$ in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff ein ähnliches Verhalten erwarten wie für $AlBr_3$. Für dieses wurde²⁾ in Schwefelkohlenstoff eine Molpolarisation von im Mittel 44·8 cm³ gefunden. Da $P_E + P_A$ zu 38·3 cm³ anzunehmen ist, würde ein kleiner P_0 -Betrag, also ein endlicher μ -Wert, resultieren. Jedoch wurde vermutet, daß der gemessene Polarisationswert durch letzte Feuchtigkeitsspuren, die etwas HBr -Abspaltung bewirkten, ein wenig zu groß ausgefallen ist. Da die Unsicherheit von P_A auch einige Kubikzentimeter betragen kann, ergibt sich somit $P_0 \approx 0$ und $\mu \approx 0$. Da in den Lösungen Einfach- und Doppelmolekeln vorhanden sein dürften (Molgewichtsbestimmungen liegen allerdings nicht vor), folgt, daß diese beiden dipolfrei, d. h. symmetrisch gebaut sind, ein Ergebnis, das der Theorie von HUND³⁾ entspricht. In Benzol hingegen wurde gefunden, daß dem $AlBr_3$ in verdünntesten Lösungen bei Molenbrüchen um 0·0002 P_2 -Werte um 600 zukommen, die mit steigender Konzentration rasch abfallen. Bei $x_2 = 0·002$ ist P_2 nur noch etwa 150. Da nun Molgewichtsbestimmungen zeigten, daß im gleichen Konzentrationsbereich die Zahl der Einfachmolekeln stark ansteigt⁴⁾, wurde gefolgert, daß in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen $AlBr_3 \cdot C_6H_6$ -Molekeln mit einer Molpolarisation von etwa 600 ($\mu = 5·2$ D) und dipolfreien Al_2Br_6 -Molekeln besteht.

Unsere Messungen an $GaCl_3$ zeigen ein ähnliches Verhalten. In Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff liegen die P_2 -Werte

¹⁾ W. FISCHER und O. JÜBERMANN, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936) 227.

²⁾ W. NESPITAL, Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 153. H. ULICH und W. NESPITAL, Z. Elektrochem. **37** (1931) 559.

³⁾ F. HUND, Z. Physik **31**, 81 und **32** (1925) 1. Siehe auch W. HEISENBERG, Z. Physik **26** (1924) 196 und P. DEBYE, Polare Molekeln. Leipzig 1929. S. 74 ff.

⁴⁾ H. ULICH, Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband (1931) 423.

zwischen 40 und 55, im Mittel bei 47 cm³. Demgegenüber ergibt sich P_E für $GaCl_3$ aus einer Refraktionsmessung an CCl_4 -Lösung für die $Na-D$ -Linie zu 25·8 cm³. Etwa der gleiche Wert folgt aus der früher¹⁾ gezeigten Abhängigkeit der P_E und P_A von Halogeniden vom Ionenradius des Kations (0·62 Å für Ga^{3+}). P_A folgt auf dem gleichen Wege zu 6 cm³, also $P_E + P_A$ zu 32 cm³. Die Differenz gegen P_2 würde also, einem P_0 -Wert von 15 cm³ entsprechend, einen Dipolmoment von $\mu = 0·84$ D ergeben. Es fragt sich, ob dieses reell ist. Es ist denkbar, daß der P_0 -Wert durch Verunreinigungen oder Zersetzung infolge von Feuchtigkeitsspuren vorgetäuscht ist. Andererseits ist aber auch die Möglichkeit, daß dem $GaCl_3$ im Gegensatz zu den Aluminiumhalogeniden ein endliches Moment zukommt, weil das Ga^{3+} -Ion keine Edelgaskonfiguration besitzt, nicht von der Hand zu weisen. In diesem Falle würde man jedoch erwarten, daß das in den Lösungen zweifellos bestehende Polymerisationsgleichgewicht $2 GaCl_3 \rightleftharpoons Ga_2Cl_6$ in einem Gang der P_2 -Werte zum Ausdruck kommt, da die Ga_2Cl_6 -Molekel sicherlich ein niedrigeres P_0 besitzen wird als 2 $GaCl_3$ -Molekeln. Ein solcher Gang ist aber an unseren Messungen nicht deutlich zu erkennen. Die Frage, ob $GaCl_3$ tatsächlich unsymmetrisch gebaut ist, muß also offen bleiben, bis sie durch ausführlichere Messungen, die von Molegewichtsbestimmungen begleitet werden, beantwortet wird.

Die Messungen von $GaCl_3$ in Benzol ergeben einen weit höheren P_2 -Wert, nämlich 230 bzw. 221. Die zugehörigen Konzentrationen sind um 1 Zehnerpotenz höher als die konzentriertesten Lösungen der früheren Messungen an $AlBr_3$ in Benzol. Es ist anzunehmen, daß $AlBr_3$ bei derartigen Konzentrationen nur noch einen P_2 -Wert von etwa 100 besitzen würde, so daß der für $GaCl_3$ gefundene Wert hoch erscheint. Sicherlich liegt auch in den $GaCl_3$ -Benzollösungen ein Gleichgewicht vor zwischen einer Verbindung $GaCl_3 \cdot C_6H_6$ von hohem Dipolmoment und Ga_2Cl_6 -Molekeln mit geringem oder keinem Dipolmoment. Da dieses wahrscheinlich stärker zugunsten der Benzolkomplexe verschoben ist, erklärt sich der im Vergleich zu den $AlBr_3$ -Lösungen erhöhte Polarisationswert.

b) Konstitution der $GaCl_3$ -Komplexverbindungen.

In der folgenden Tabelle sind in der 3. Spalte die auf unendliche Verdünnung extrapolierten P_2 -Werte der drei untersuchten Komplexverbindungen bei etwa 20° C, in der 4. Spalte die $P_E + P_A$ -Werte, die

¹⁾ H. Ulich und W. NESPITAL, Z. Elektrochem. **37** (1931) 561.

geschätzt wurden, in der 5. als Differenz der beiden vorhergehenden Spalten die P_0 - und in der 6. die daraus errechneten μ -Werte aufgeführt.

Lösungs- mittel	Verbindung	P_{∞} cm ³	$P_E + P_A$ cm ³	P_0 cm ³	μ D	μ_x D	$\mu - \mu_x$ D
C_6H_6	$GaCl_3 \cdot C_6H_5CN$	1650	70	1580	8.65	3.92	4.73
C_6H_6	$GaCl_3 \cdot p-C_6H_4(CH_3)(NO_2)$	1850	80	1770	9.16	4.44	4.72
CCl_4	$GaCl_3 \cdot C_6H_5COCl$	1065	80	985	6.85	3.23	3.62

Die Momente sind also von ähnlicher Größe, wie sie in früheren Veröffentlichungen dieser Reihe¹⁾ für Anlagerungsverbindungen des $AlCl_3$, $AlBr_3$, BCl_3 , $BeCl_2$, $BeBr_2$, $TiCl_4$ und $SnCl_4$ gefunden wurden. Sie erklären sich daraus, daß in allen diesen Molekeln die Halogenide in eine asymmetrische Anordnung umgeklappt sind (z. B. 3 Cl-Ionen in einer Ebene, des Me^{3+} -Ion darüber in der von ihnen gebildeten Mulde), die ein hohes Dipolmoment besitzt und die angelagerte Molekel X vorwiegend durch Dipolkräfte in solcher Lage am Zentralatom bindet, daß sich dessen Dipolvektor zu dem der Halogenidmolekel addiert. Diese Vorstellung wird dadurch gestützt, daß man bei Abziehung des Momentes der Molekel X (in freiem Zustand gemessen) von dem des Komplexes vielfach einen annähernd konstanten Betrag erhält, der als das ungefähre Moment der umgeklappten Halogenidmolekel anzusprechen ist²⁾. Wir prüfen diese früher gemachte Beobachtung an unseren Messungen nach, indem wir die in der 7. Spalte der obigen Tabelle angeführten μ_x -Werte von den μ der 6. Spalte abziehen und so die in der 8. Spalte angegebenen Restwerte als Maß des Momentes der $GaCl_3$ -Gruppe erhalten.

An diesen Momenten der deformierten $GaCl_3$ -Gruppe fällt auf, daß sie für die beiden in Benzol untersuchten Verbindungen sehr gut übereinstimmen, während die in CCl_4 untersuchte abweicht. Offenbar liegt ein Einfluß des Lösungsmittels vor, denn bei den früheren Messungen wurden ähnliche Unterschiede gefunden:

¹⁾ H. ULICH und W. NESPITAL, Angew. Chem. 44 (1931) 750. W. NESPITAL, Z. physik. Chem. (B) 16 (1932) 153. H. ULICH, E. HERTEL und W. NESPITAL, Z. physik. Chem. (B) 17 (1932) 21.

²⁾ Eine weitere Bestätigung dieses Molekelmodelles erbrachten RAMANSpektroskopische Untersuchungen von G. BRIEGLEB und W. LAUPPE, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 154 und 35 (1937) 42. Siehe auch G. BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Stuttgart 1937 (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, N. F., Heft 37). S. 64ff., 84ff., 98.

	μ	$\mu - \mu_z$
$AlCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ in Benzol	6.68	5.54
$AlCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ in Schwefelkohlenstoff	5.94	4.80
$AlCl_3 \cdot C_6H_5COCl$ in Benzol	9.04	5.81
$AlCl_3 \cdot C_6H_5COCl$ in Schwefelkohlenstoff	7.93	4.70

Weiter fällt auf, daß das Moment der $GaCl_3$ -Gruppe in Benzol (4.7 D) kleiner ist als das der $AlCl_3$ -Gruppe in gleichartigen Verbindungen und im gleichen Lösungsmittel, das früher zu 5.3 bis 5.8 D gefunden wurde, ja nicht einmal größer als das der BCl_3 -Gruppe, für die sich früher aus drei Verbindungen die Werte 4.3, 4.4 und 4.9 D ergeben. Da das Ga^{3+} -Ion etwas größer als Al^{3+} und B^{3+} ist, sollte man erwarten, daß die $GaCl_3$ -Pyramide, gebildet aus drei aneinandergerückten Cl -Ionen und dem in ihrer Mulde ruhenden Ga -Ion, etwas höher ist und also ein etwas größeres Moment hat als die $AlCl_3$ - und BCl_3 -Pyramide. Daß dies nicht der Fall ist, deutet auf eine stärkere Polarisierung der Cl -Ionen, verursacht durch die nichtedelgasähnliche Elektronenhülle des Ga^{3+} .

Karlsruhe, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule.

Über den mittleren Verweilweg*).

Von

K. Rennewitz.

(Eingegangen am 10. 5. 41.)

Bei theoretischen Überlegungen spielt bisweilen die Vorstellung eine Rolle, daß ein an ein bestimmtes Gebiet gebundener Massenpunkt gelegentlich dieses Gebiet verlassen kann. Das ist der Fall bei allen reaktionskinetischen Vorgängen; insbesondere wird ein solches Bild in der GAMOWSchen Theorie der Radioaktivität benutzt. Dabei handelt es sich überwiegend um energetische Probleme. Es soll gezeigt werden, daß man auch ein rein kinematisch-statistisches Modell verwenden kann, das in gewisser Beziehung zu einem sehr einfachen und elementaren Ergebnis führt.

§ 1. Dies Modell benutzt den Begriff des „ungeschlossenen Volumens“. Ein Hohlraum steht durch eine endliche Öffnung mit einem beliebigen Raume in Verbindung. Will man nun von dem Volumen v dieses Hohlräumens sprechen, so entsteht sofort die Schwierigkeit, daß es nicht eindeutig definiert ist, insofern als die Öffnung noch eine beliebige Begrenzung gestattet. So könnte das Volumen einer Halbhohlkugel begrenzt gedacht werden durch eine Ebene, mit demselben Recht aber auch durch ihre Ergänzung zur Ganzhohlkugel. Dabei ist die Ebene durch nichts bevorzugt, ja häufig gar nicht möglich. Denkt man sich aber die den Hohlraum an seiner Öffnung fiktiv begrenzende Fläche irgendwie festgelegt, so ist damit sowohl das Volumen v wie der Flächeninhalt ω der „Öffnung“ eindeutig bestimmt.

Das ganze System sei nun mit einem (idealen) Gase homogen erfüllt. Ein herausgegriffenes Molekül wird sich dann gelegentlich in dem so definierten Volumen v aufhalten und zwischen Eintritt und Austritt durch ω einen gewissen „Verweilweg“ s zurücklegen. Bilden wir den Mittelwert über sehr viele solcher s , also den „mittleren Verweilweg \bar{s} “, so steht diese Größe in einer sehr einfachen Beziehung zu v und ω , die wir ableiten wollen. Aus ihr läßt sich weiter die „mittlere Verweilzeit τ “ berechnen, die einfach gleich $\bar{s} \cdot w$ wird (w = mittlere Geschwindigkeit). Die Zahl der gleichzeitig in v befindlichen Moleküle sei N ; in der Zeiteinheit legen diese N Moleküle einen

*) Herrn Professor BODENSTEIN zum 70. Geburtstag gewidmet.

Gesamtweg $N\bar{w}$ zurück, wenn \bar{w} ihre mittlere Geschwindigkeit ($\bar{w} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$) bedeutet. In derselben Zeit werden z „mittlere Verweilwege“ \bar{s} beendet. Also gilt

$$N\bar{w} = z\bar{s}$$

oder

$$\bar{s} = \frac{N\bar{w}}{z}. \quad (1)$$

Die Zahl z ist nun gleich der Zahl der Austritte durch ω , und diese ist unter den gegebenen Voraussetzungen gleich der Zahl z' der Stöße von innen, wenn ω als versperrende Fläche gedacht ist. Hierfür liefert die Gastheorie (c = Konzentration):

$$z' = \frac{1}{4} c w \omega = \frac{1}{4} \frac{N}{v} \bar{w} \cdot \omega = z. \quad (2)$$

Mit (1) ergibt das die einfache Beziehung:

$$\bar{s} = 4 \frac{v}{\omega}. \quad (3)$$

Beispiele: 1. Kugel mit Radius ϱ und kleiner Kreisöffnung ω

$$\bar{s} = \frac{16}{3} \frac{\pi \varrho^3}{\omega}.$$

2. Halbkugel (ϱ) mit ebenem ω

$$\bar{s} = 4 \frac{\frac{2}{3} \varrho^3 \pi}{\varrho^2 \pi} = \frac{8}{3} \varrho.$$

3. Halbkugel (ϱ) mit zur Ganzkugel ergänzendem ω

$$\bar{s} = 4 \frac{\frac{4}{3} \varrho^3 \pi}{2 \varrho^2 \pi} = \frac{8}{3} \varrho.$$

Die Übereinstimmung der Ergebnisse von (2) und (3) ist jedoch ein spezieller Fall; im allgemeinen hängt \bar{s} durchaus von der Form des ω ab. Nun kann ω auch über das ganze Volumen erstreckt sein, da die Ableitung hinsichtlich der Größe von ω keine Beschränkung enthält.

Beispiel: 4. Kugel (ϱ) mit offener Oberfläche

$$\bar{s} = 4 \frac{\frac{4}{3} \varrho^3 \pi}{4 \varrho^2 \pi} = \frac{4}{3} \varrho.$$

Dieses Ergebnis läßt sich auch direkt berechnen, wenn man von Zusammenstößen der Moleküle absieht. Man hat dann über alle möglichen Sehnen in der Kugel zu mitteln und erhält dasselbe Resultat. Tatsächlich geht unsere Ableitung darüber hinaus, insofern sie bezüglich der Zusammenstöße keine Beschränkung auferlegt.

§ 2. Bisher war vorausgesetzt, daß Innen- und Außenraum für das zu verteilende Gas sich ganz gleichartig verhalten, d. h. daß das Potential einer Molekel innen und außen gleich groß ist. Das wollen wir nun fallen lassen: Das Potential sei zwar innen und außen räum-

lich konstant, aber verschieden. Das kann entweder davon herrühren, daß die Aggregatzustände verschieden sind, z. B. daß sich innen das flüssige Kondensat des außen befindlichen Gases befindet, oder davon, daß sich z. B. innen ein fremdes Medium befindet, das das außen befindliche Gas absorbiert. In beiden Fällen verschwindet die anfangs besprochene Schwierigkeit der Willkür der Begrenzung, da nunmehr die Aggregat- bzw. Mediumsgrenze die bisher fiktive Begrenzung festlegt.

Für die Berechnung ist Gleichung (1) auch hier gültig. Dagegen bedarf es zur Berechnung von z einer Erweiterung. Bezeichnen wir die potentielle Energie eines Moleküls im Inneren mit ϵ_i , die im Äußeren (ideales Gas) mit $\epsilon_a = 0$, so sind die Gleichgewichtskonzentrationen c_i und c_a verbunden durch

$$c_i = c_a e^{-\epsilon_i/kT}. \quad (4)$$

In den hier betrachteten Fällen sei ϵ_i wesentlich negativ, also $c_i > c_a$. Dann wird entsprechend der Gleichung (2) die Zahl der Stöße auf ω von innen größer sein als von außen. Nicht jedes von innen auf ω treffende Molekül wird also auch hindurchgelassen werden; es treten an Stelle dessen Reflexionen ein. Die Anzahl der beendeten Verweilwege wird also nicht, wie oben, durch die Anzahl aller inneren Stöße auf ω gegeben sein, sondern durch die der Austritte. Im Gleichgewicht muß aber die Zahl der Austritte gleich der der Eintritte sein. Wie Verfasser früher¹⁾ gezeigt hat, ist aber im Fall der Kondensation die Zahl der Eintritte gleich der Zahl der Stöße von außen. Wir dürfen diesen Satz immer dann anwenden, wenn der Eintrittsvorgang exotherm erfolgt, also auch bei exothermer Absorption. Dann wird also

$$z = \frac{1}{4} c_a \bar{\omega} \cdot \omega, \quad (5)$$

und mit (4):

$$z = \frac{1}{4} c_i \bar{\omega} \cdot \omega \cdot e^{\epsilon_i/kT}. \quad (6)$$

Dies in (1) eingesetzt, liefert für den mittleren Verweilweg

$$\bar{s} = 4 \frac{v}{\omega \cdot e^{\epsilon_i/kT}} \text{ mit } c_i = \frac{N}{v} \quad (7)$$

an Stelle von (3). Setzt man

$$\omega \cdot e^{\epsilon_i/kT} = \omega', \quad (8)$$

so stellt ω' die durch das Potential ϵ_i modifizierte „Öffnung“ dar, die hier verkleinert erscheint, da $\epsilon_i < 0$ angenommen wurde.

¹⁾ Ann. Physik 59 (1919) 193.

Es wäre nun falsch, wenn man Gleichung (7) als die allgemeine Lösung, also auch für den Fall $\varepsilon_q > 0$ betrachten wollte. Ist nämlich $\varepsilon_q > 0$, also $c_i < c_a$, dann wird die Zahl der beendeten Verweilwege gleich der Zahl der inneren Stöße, und somit gilt dann wieder Gleichung (3). Es besteht hier also eine merkwürdige Unsymmetrie. Beispiele für den letzteren Fall sind: der mittlere Verweilweg in einer Dampfblase innerhalb einer Flüssigkeit und derjenige eines adsorbierten Gases in einem Adsorbens, dessen OSTWALDScher Absorptionskoeffizient kleiner als Eins ist. Hier gilt also Gleichung (3).

Berücksichtigt man noch das Eigenvolumen der Gasmoleküle, so ist, ebenso wie bei VAN DER WAALS, in allen Gleichungen v durch $v - b$ zu ersetzen.

§ 3. Der mittlere Verweilweg \bar{s} tritt in eine beachtenswerte Analogie zur mittleren freien Weglänge $\bar{\lambda}$. Elementar ist letztere:

$$\bar{\lambda} = \frac{v}{N \varrho^2 \pi},$$

wo ϱ der Stoßradius des Moleküls ist. Wir schreiben

$$\bar{\lambda} = 4 \frac{v}{N \cdot 4 \varrho^2 \pi}.$$

Nun ist $4 \varrho^2 \pi$ die „Oberfläche“ eines als Kugel gedachten Moleküls. $N \cdot 4 \varrho^2 \pi = \Omega$ ist also die gesamte innere „Oberfläche“ aller in v enthaltenen Moleküle. Also

$$\bar{\lambda} = 4 \frac{v}{\Omega}. \quad (9)$$

Vergleicht man dies mit Gleichung (3) $\bar{s} = 4 v / \omega$, so überrascht die formale Gleichheit beider Beziehungen. Aus ihnen kann man noch bilden:

$$\frac{\bar{s}}{\bar{\lambda}} = \frac{\Omega}{\omega}. \quad (10)$$

In Worten: Der mittlere Verweilweg verhält sich zur mittleren freien Weglänge wie die „innere Oberfläche“ zur „äußeren Oberfläche“ des Gases.

Ob die hier eingeführten Begriffe für die Reaktionskinetik sich als fruchtbar erweisen, muß abgewartet werden.

Jena, Physik.-Chem. Abt. des Chem. Laboratoriums.

Zur Zeit Fliegerhorst Küpper/Sagan.

Bemerkungen zur Chemie des Hochstromkohlebogens*).

Von

W. Finkelnburg.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 16. 5. 41.)

Es wird der Zusammenhang der physikalischen und chemischen Vorgänge beim Hochstromkohlebogen (Homogenkohlebogen und Beckbogen) besprochen und gezeigt, wo die Mitarbeit des Physikochemikers erforderlich ist und wie andererseits der Hochstromkohlebogen für den Chemiker von Interesse sein kann.

In den letzten 2 Jahren haben der Verf. und seine Mitarbeiter¹⁾ eine physikalisch bisher sehr vernachlässigte Entladungsform, den Hochstromkohlebogen, untersucht und seinen Mechanismus, der von dem des bekannten Niederstrombogens weitgehend abweicht, in seinen Grundzügen geklärt. Zur weiteren Aufklärung ist die Mitarbeit des Chemikers unerlässlich. Es ist daher der Zweck dieser Zeilen, den Chemiker mit den Eigenarten dieser Bogenform bekannt zu machen und auf einige besondere physikalisch-chemische Probleme hinzuweisen.

Der Hochstromkohlebogen unterscheidet sich von dem üblichen Kohlebogen durch starke Überlastung der Positivkohle (Stromdichte über 100 A/cm^2 gegenüber höchstens 30 A/cm^2 beim Niederstrombogen!), und er zeigt seine volle Entwicklung erst bei Stromstärken über 80 A . Durch die große Stromdichte an der Anode erhitzt sich diese, jedenfalls lokal, beträchtlich über die Verdampfungs-

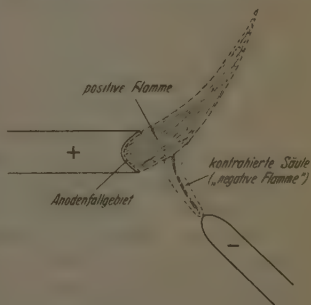


Abb. 1. Schematische Zeichnung der Entladungsteile des Hochstromkohlebogens.

*) Herrn Professor BODENSTEIN zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ W. FINKELNBURG und Mitarbeiter, Z. Physik 112, 305, 113, 562, 114, 734, 116, 214, 117, 344 (1939 bis 1941), im folgenden mit I bis V bezeichnet.

temperatur, und es setzt eine stürmische Anodenverdampfung ein, wobei der im Anodenfall hochoverhitzte Dampf die an Strahlungsintensität den festen Krater um ein mehrfaches übertreffende positive Flamme bildet (vgl. III). Während diese anodischen Erscheinungen (Abb. 1) an genügend dünnen Positivkohlen schon bei Stromstärken von 20 bis 30 A untersucht werden können, kommt bei Stromstärken über 80 A ein neuer Effekt hinzu, indem sich dann unter der Wirkung des eigenen magnetischen Feldes die beim gewöhnlichen Bogen räumlich ausgebreitete Bogensäule zu einer engen „negativen Flamme“, wie der Lichttechniker sagt, zusammenzieht (Abb. 1), in der bei Stromdichten von 1000 bis 4000 A/cm² eine Temperatur von über 10000° herrscht (vgl. IV).

Die physikalischen Zusammenhänge zwischen den anodischen Erscheinungen: Stromdichte, Anodenfall, Anodenverdampfung und Dampfstrahlung sind von uns (IV) eingehend untersucht worden, während über die gleichzeitig verlaufenden und für den Mechanismus nicht unwesentlichen Molekülbildungs- und -zerfallsvorgänge noch nichts Sicheres bekannt ist. Der infolge der intensiven Anodenverdampfung von der Anodenstirnfläche abströmende Anodenmaterialdampf bläst die im Anodenfallgebiet gebildeten positiven Ionen, deren gleichgerichtete Bewegung im elektrischen Feld unterstützend, von der Anode fort und vergrößert dadurch die negative Raumladung vor der Anode und damit den durch sie bewirkten Anodenfall. Der von uns gemessene Anstieg des Anodenfalls mit der Stromstärke (IV) und der darauf beruhende Anstieg der gesamten Bogenspannung mit der Stromstärke (vgl. I, im Gegensatz zur fallenden Charakteristik des Niederstrombogens!) finden so ihre Erklärung. Eine Durchrechnung der Verhältnisse¹⁾ zeigt, daß in dem nur etwa 0,1 mm dicken Anodenfallgebiet Feldstärken der Größenordnung 10⁴ Volt/cm vorkommen und damit hier sicher kein thermisches Gleichgewicht herrscht. Nach dem Passieren des Anodenfallgebietes aber kommt der abströmende hochoverhitzte Dampf in ein feldfreies Gebiet (gesamte Anodenflamme), in dem sich sehr schnell thermisches Gleichgewicht einstellen sollte. Dieses herrscht ferner sicher in der kontrahierten Säule infolge des geringen Gradienten von nur etwa 10 Volt/cm.

Bezüglich der chemischen Vorgänge müssen wir nun zwischen zwei Bogenarten unterscheiden, nämlich zwischen dem Homogen-

¹⁾ Wird demnächst veröffentlicht.

kohle-Hochstrombogen und dem technisch als intensivste überhaupt bekannte Lichtquelle viel benutzten Beckbogen, für den eine positive Dochkohle mit Salzen der seltenen Erden im Docht verwendet wird.

Beim Homogenkohle-Hochstrombogen liegen die Verhältnisse ziemlich übersichtlich, da abgesehen von den unvermeidlichen Verunreinigungen *Ca*, *Mg* und *B* nur Kohlenstoff verdampft und damit die leuchtende Anodenflamme bildet. Aus Messungen der Gesamtstrahlung (II) folgt, daß diese Kohlenstoff-„Flamme“ maximal ebensoviel Energie abstrahlt wie ein schwarzer Körper von 4700° abs. Da der Dampf tatsächlich aber nicht wie der schwarze Körper kontinuierlich strahlt, sondern nur einzelne Linien und Banden emittiert, muß die Dampftemperatur nach dem Passieren des Anodenfallgebietes beträchtlich über 4700° liegen und nach unseren Abschätzungen mindestens 6000° , wahrscheinlich mehr, betragen. Hier tritt nun ein für den Molekülphysiker merkwürdiger Widerspruch zutage. An der Richtigkeit der Temperaturabschätzung ist unseres Erachtens nicht zu zweifeln. Nach Rechnungen von H. ZEISE¹⁾ ist nun bei der Temperatur von 6000° der Kohlenstoffdampf praktisch vollständig, d. h. zu über 99,9%, dissoziiert. Trotzdem zeigt das Spektrum des leuchtenden Dampfes in der Anodenflamme neben der *C*-Atomlinie 2478 \AA und den durch Reaktion mit dem Luftsauerstoff an der äußeren Begrenzung des Dampfstrahls entstehenden *CN*-Banden mit überwiegender Intensität die *C*₂-Banden, und zwar die grünen SWAN-Banden und die im Ultraviolett gelegene *C*₂-Gruppe bei 2350 \AA . Wie groß die *C*₂-Konzentration in der leuchtenden Anodenflamme ist, geht aus der Tatsache hervor, daß nach Ausweis der Spektren etwa 50% der sichtbaren Dampfstrahlung vom *C*₂ emittiert wird, und daß nach unseren Messungen (II) der reine Dampfstrahl von 10 mm Dicke eine Leuchtdichte von 16000 HK/cm^2 erreicht. Obwohl also im und dicht hinter dem Anodenfallgebiet Temperaturen von 6000° herrschen, die sich erst beim weiteren Abströmen des Dampfes langsam erniedrigen, besteht in der gesamten Anodenflamme der Dampf zu einem sehr hohen Prozentsatz aus *C*₂-Molekülen. Nun sind zwar nach EUCKEN, KNESE²⁾ u. a. bei niedrigen Temperaturen für die Einstellung des Schwingungs- und damit auch des Dissoziationsgleichgewichtes oft beträchtliche Relaxationszeiten erforderlich, doch nehmen diese mit steigender Temperatur so schnell ab, daß sie bei 6000° keine

¹⁾ H. ZEISE, Z. Elektrochem. **46** (1940) 293.

Rolle mehr spielen sollten. Auch wenn also primär eine Verdampfung von C_2 -Molekülen stattfindet, ist bisher unverständlich, wie diese die auf mindestens 10^{-4} sec abgeschätzte Zeit (vgl. III) zum Durchfliegen des auf über 4000° erhitzten Gebietes ohne Dissoziation überstehen. Hier harrt also ein typisch physikalisch-chemisches Problem noch der Deutung.

Viel komplizierter, besonders vom chemischen Standpunkt, liegen die Dinge beim eigentlichen Beckbogen, in dessen positiver Dochkohle Verbindungen des Cers und anderer seltener Erden enthalten sind und daher verdampft die „positive Flamme“ bilden. Das äußerst linienreiche Atomspektrum der seltenen Erden gibt dem Dampf seine weiße Farbe; bei der hohen Dampftemperatur — Strahlungsmessungen (II) ergaben schwarze Temperaturen bis 5800° und damit noch erheblich höhere Dampftemperaturen — bildet die aus dem tief gehöhlten positiven Krater hervorschießende Dampf- wolke daher eine äußerst intensive Lichtquelle, nach ihrem Entdecker Beckflamme genannt.

P. R. BASSETT¹⁾ hat lange vor der eingehenderen physikalischen Untersuchung die Verhältnisse im Beckbogen vom chemischen Standpunkt diskutiert. Er nimmt an, daß das meist den Hauptbestandteil des Dochts bildende CeF_3 mit dem stets im Docht vorhandenen Kohlenstoff bei der Temperatur des positiven Kraters reagiert und Cericarbid CeC_2 bildet, wobei Fluor frei wird. Bei „normalem“ Abströmen der Anodenmaterialdämpfe unter langsamer Abkühlung soll sich dann aus O_2 , Ce , F und C wieder CeF_3 und CO_2 bilden, welch ersteres tatsächlich beim normal brennenden Beckbogen als weißer Rauch beobachtet werden kann. Es soll aber auch die Reaktion



möglich und für das Rußen verantwortlich sein, das erfahrungsgemäß entsteht, sobald infolge falscher Kohlenstellung oder zu geringer Bogenlänge der Anodenmaterialdampf nicht normal abströmen kann, sondern seitlich abgedrängt und dabei plötzlich abgekühlt wird. Es ist möglich, aber keineswegs erwiesen, daß diese Reaktionen tatsächlich so erfolgen; erst eine Berechnung der Gleichgewichte in Abhängigkeit von der Temperatur und genauere Untersuchungen in verschiedenen Gasen können sicheren Aufschluß geben.

¹⁾ P. R. BASSETT, Trans. Amer. electrochem. Soc. 44 (1923) 153.

Sehr skeptisch muß man jedenfalls bezüglich des weiteren Schlusses von BASSETT sein¹⁾, daß im wesentlichen CeC_2 -Tröpfchen der auf 4700° geschätzten Verdampfungstemperatur des CeC_2 für die hohe Leuchtdichte der Beckflamme verantwortlich sein sollen, wenn auch die Mitwirkung strahlender Ce -Atome zugegeben wird. Nach unseren Beobachtungen ist das dem Linienspektrum der seltenen Erden unterlagerte kontinuierliche Spektrum nur sehr lichtschwach und an der Gesamtstrahlung wenig beteiligt, zudem auch durch einen anderen Prozeß (Elektronen-Bremsstrahlung)²⁾ zu erklären. Sicher nicht richtig ist also die neuerdings von PATZELT³⁾ gemachte Angabe, daß die angeblich von der Stromstärke unabhängige maximale Temperatur und damit die Leuchtdichte der Beckflamme durch die Verdampfungstemperatur des Cericarbid gegeben sei. Denn einmal sind von uns Leuchtdichten von 180000 Stilb gemessen worden (II), die weit über dem von PATZELT angegebenen Grenzwert liegen, und zweitens steigt nach unseren Farbtemperatur-Messungen (V) die Temperatur der Beckflamme mit steigender Stromstärke immer weiter an, ohne einem Grenzwert zuzustreben. Die Strahlungsemission im Beckbogen ist also zum entscheidenden Teil durch physikalische Vorgänge, und zwar durch die Konzentration und Anregungsverhältnisse der Atome des im Anodenfall hoch aufgeheizten Dampfes gegeben, während die chemischen Vorgänge sicher mehr sekundär beteiligt sind, zum Verständnis entscheidender Einzelheiten (z. B. Knicke in den Charakteristiken, vgl. I und II) aber aufgeklärt werden müssen. Da die typischen Erscheinungen des Beckbogens keineswegs an das Vorhandensein bestimmter Elemente und bestimmter Verbindungen dieser Elemente geknüpft sind — es kann statt des Fluorids auch Oxyd verwendet werden und statt der seltenen Erden auch verschiedene Metalle! — bestehen zahlreiche Substitutionsmöglichkeiten, die die Feststellung der wirklich verlaufenden Reaktionen etwas erleichtern dürften.

¹⁾ In der Arbeit von BASSETT sind auch andere unrichtige Beobachtungen enthalten, so die Angabe, daß ein eigentlicher Beckbogen nur mit einer negativen Dochkohle möglich sei, daß Kohlepilze an der Kathode (vgl. III) bei Stromstärken über 130 A nicht mehr auftreten, und schließlich die Behauptung, daß das Spektrum der kontrahierten Bogensaule Heliumlinien enthielte, während es in Wirklichkeit die verbreiterten Bogenlinien der Atome Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff zeigt. ²⁾ Vgl. W. FINKELNBURG, *Kontinuierliche Spektren*. Berlin 1938. S. 90 und 298. ³⁾ F. PATZELT, *Kinotechn.* 22 (1940) 91.

Ist so die Mitarbeit des Physikochemikers an der Untersuchung der Vorgänge im Hochstromkohlebogen erwünscht und notwendig, so kann dieser umgekehrt später dem Physikochemiker auch dienstbar gemacht werden. Denn die anfangs erwähnte kontrahierte Säule des bei etwa 100 A voll entwickelten Hochstromkohlebogens besitzt mit über 10000° wohl die höchste bisher erreichbare und direkt zugängliche Temperatur und dürfte, da beliebige Substanzen in sie eingeblasen werden können, für thermochemische Versuche nicht ohne Interesse sein. Ähnliches gilt für die immerhin Temperaturen bis weit über 6000° erreichende positive Flamme des Hochstrombogens, wobei man hier noch den Vorteil hat, durch Hinzufügen geeigneter Elemente in nur geringen Spuren den Anodenfall und damit die Anodenflammentemperatur nach Wunsch beeinflussen zu können.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

5. Mai 1941.

p_H -Veränderungen in Wasser unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen *).

Von

Paul Günther und Luise Holzapfel.

(Eingegangen am 10. 5. 41.)

Die schon von RISSE beobachtete Abnahme des p_H -Wertes von gereinigtem Wasser bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen beruht auf einer Reaktion des Wassers mit einer noch verbliebenen Verunreinigung, und zwar wahrscheinlich mit der gelösten Kohlensäure unter Bildung einer starker sauren Verbindung (vielleicht Perkohlensäure). Wegen der Pufferwirkungen in grob unreinem Wasser wird die p_H -Verschiebung nur bei der Bestrahlung von gereinigtem Wasser erkennbar.

Bei der Bestrahlung von hochgereinigtem Wasser mit Röntgenstrahlen hat zuerst RISSE¹⁾ eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration beobachtet. Nachdem seither die röntgenchemische Zersetzung des hochgereinigten Wassers weitgehend aufgeklärt worden ist²⁾, erschien es lohnend, den Ursachen dieser Erscheinung nachzugehen. An die Entstehung elektrolytischer Ionen durch Röntgenbestrahlung knüpft sich ein weitergehendes Interesse im Hinblick auf die Beobachtungen von CRAWTHER, LIEBMANN und JONES³⁾ über eine empfindliche periodische Abhängigkeit des ζ -Potentials von kolloidalem Graphit in wässriger Lösung von der aufgestrahlten Röntgenenergie.

Die geplanten Versuche mußten weit vor dem erstrebten Ziel aus äußeren Gründen abgebrochen werden. Im folgenden soll nur über die Veränderungen des p_H -Wertes in ihrer Abhängigkeit von der Reinheit des bestrahlten Wassers berichtet werden.

Versuchsanordnung.

Von dem Wasser wurden jeweils 2 cm³ in einer zylindrischen Schicht von 3 cm Länge in axialer Richtung durchstrahlt. Die Dosisleistung betrug in der Mitte des leeren Bestrahlungsgefäßes schätzungsweise 3 r/sec. Bei einer effektiven Wellenlänge der Strahlung von

*) Herrn Professor BODENSTEIN zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ O. RISSE, Z. physik. Chem. (A) **140** (1929) 133. ²⁾ Vgl. P. GÜNTHER und L. HOLZAPFEL, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 346 und (B) **44** (1939) 374; vgl. auch H. FRICKE und E. R. BROWNSCOMBE, Physic. Rev. **44** (1933) 240.

³⁾ CRAWTHER, LIEBMANN und JONES, Philos. Mag. **26** (1938) 120.

etwa 0.7 \AA^1) ergibt sich die absorbierte Energie überschlagsmäßig zu 2 r/sec.

Das Bestrahlungsgefäß aus Quarz bildete den kurzen, horizontal gestellten Schenkel eines rechtwinkligen Rohres, das durch den langen, nach oben stehenden Schenkel gefüllt und auch an ihm festgehalten wurde (in geringem Abstand vor dem Röhrenfenster). Jede Füllung reichte zunächst in den senkrecht stehenden Schenkel hinauf. Vor jeder Bestrahlung wurden daraus durch Entleerung bis zum Scheitel des Winkels die Proben entnommen, an denen das ursprüngliche p_H ermittelt wurde.

Die p_H -Werte wurden gegen Pufferlösungen mit Glaselektroden nach KERRIDGE²⁾ in Kompensationsschaltung (mit Spiegelgalvanometer) bestimmt. Naturgemäß lag die experimentelle Schwierigkeit bei der Untersuchung darin, an ungepufferten Wasserproben in einem p_H -Gebiet zwischen 7.0 und 5.5 überhaupt definierte p_H -Werte zu erhalten. Das Umfüllen der Flüssigkeiten erfolgte zum Schutz gegen Luftkohlenensäure in einer Atmosphäre von gereinigtem Stickstoff. Während der Bestrahlung bestand stets völliger Luftabschluß. Nach jeder Bestrahlung wurde im Gegenversuch an einer unbestrahlten, entsprechend in Quarz verwahrten Wassermenge gleicher Art die Konstanz des p_H -Wertes kontrolliert. Nach einiger Übung in der Versuchstechnik blieb die Konstanz der unbestrahlten Proben bei allen Verrichtungen befriedigend. Die bestrahlten Proben zeigten zur Messung gebracht zunächst während einiger Minuten einen geringen Rückgang, der danach in einen über Stunden konstanten Endwert übergang. Versuche mit lange schwankenden Werten wurden verworfen.

Ergebnisse.

Das in der folgenden Tabelle als „höchstgereinigt“ bezeichnete Wasser (Versuch 1 bis 2) war in der früher³⁾ beschriebenen Weise

¹⁾ Die Strahlung war dieselbe wie bei GÜNTHER und HOLZAPFEL (Z. physik. Chem. 44 (1939) 374). Die Überschlagsrechnung erfolgte unter Verwendung der dort angegebenen Zahlen, wobei abweichend die Divergenz des Strahlenbündels abgeschätzt berücksichtigt wurde.

²⁾ Bezogen von HUGERSHOFF, Leipzig. Die Elektroden wurden jeweils vor der Verwendung 1 Woche lang in Leitfähigkeitswasser ($p_H = 6.86$) eingequollen. Nach jedem Herausnehmen aus den Pufferlösungen wurden die Elektroden mehrfach abgespült und abermals mindestens 10 Stunden lang in Leitfähigkeitswasser gequollen, da andernfalls Verfälschungen des Potentials beobachtet wurden.

³⁾ P. GÜNTHER und L. HOLZAPFEL, Z. physik. Chem. (B) 42 (1939) 346 und (B) 44 (1939) 374.

durch Entgasung im TAYLOR-Kolben und mehrfache Vakuumdestillation in Quarzgefäßen möglichst von allen Verunreinigungen befreit worden. Nach VAN PRAAGH¹⁾ verändert reines, im Vakuum ausgeglühtes Quarz das p_H von völlig neutralem Wasser nicht. Das im Versuch 1 bestrahlte Wasser scheint seinem p_H -Wert nach das beste Präparat gewesen zu sein. Die in den Versuchen 3 bis 6 bestrahlten Proben waren ebenso hoch gereinigt worden, doch war vor dem Einfüllen in das Bestrahlungsgefäß unabsichtlich und auch absichtlich (Versuch 4 und 5) ein Zutritt kohlenensäurehaltiger Luft erfolgt, was an den p_H -Werten erkennbar ist. Das „Leitfähigkeitswasser“ der folgenden Versuche war die Handelsware von Schering-Kahlbaum, die aus der paraffinierten Flasche ohne weitere Reinigung entnommen wurde.

Bei der Schwierigkeit, die in der Einstellung definierter p_H -Werte in den völlig ungepufferten Systemen liegt, können die Zahlen in den letzten Spalten der Tabelle nur nach ihrer Größenordnung und nach dem allgemeinen Gang in ihnen bewertet werden. Qualitativ liegt das eindeutige Ergebnis vor, daß gereinigtes Wasser durch Röntgenbestrahlung bei Zimmertemperatur immer saurer wird. Bei grob verunreinigtem Wasser (Leitungswasser) muß der Effekt (Versuch 15 und 16) wegen einer Pufferwirkung²⁾ der starken Verunreinigung verschwinden.

Die Größenordnung der beim gereinigten Wasser beobachteten p_H -Änderungen schließt es aus, sie mit der röntgenchemischen Wasserstoffsuperoxydbildung in Zusammenhang zu bringen. Der Absorption von 27/sec bei den Bestrahlungsversuchen entspricht nach den früheren Feststellungen über die Wasserstoffentwicklung³⁾ etwa die Bildung von $5 \cdot 10^{-12}$ Mol Wasserstoffsuperoxyd je Sekunde. In 5 Stunden wären dann $9 \cdot 3 \cdot 10^{-8}$ Mol H_2O_2 gebildet worden, und in den 2 cm³ bestrahlten Wassers ergäbe dies eine molare Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds von etwa $4 \cdot 6 \cdot 10^{-5}$. Die Dissoziationskonstante des Wasserstoffsuperoxyds ist nach KARGIN⁴⁾ $[HO_2][H^+]/[H_2O_2] = 1 \cdot 55 \cdot 10^{-12}$ (bei 20°). Die der errechneten H_2O_2 -Konzentration gleichgewichtsmäßig entsprechende H^+ -Konzentration wäre danach von der Größenordnung 10^{-8} , was nicht zu einer Verschiebung der im bestrahlten Wasser schon vorhandenen H^+ -Konzentration führen könnte. Bei den Versuchen 13 und 14, bei denen das bestrahlte Wasser mit Sauerstoff gesättigt war, muß nach

¹⁾ G. VAN PRAAGH, Nature **143** (1939) 1068. ²⁾ Für die bestrahlte Probe von Leitungswasser konnte die Pufferwirkung dadurch direkt nachgewiesen werden, daß beim Zusatz einer Salzsäuremenge, die das p_H auf 3·00 hatte herabsetzen müssen, nur 6·73 gemessen wurde. Im Gegenversuch mit Leitfähigkeitswasser wurde 3·01 gefunden. ³⁾ P. GÜNTHER und L. HOLZAPFEL, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 374. ⁴⁾ V. A. KARGIN, Z. anorg. allg. Chem. **183** (1929) 77.

Tabelle. Röntgenbestrahlungen von Wasser.

Nr.	Reinheitsgrad	Be- strahlungs- dauer in Stunden	Tempe- ratur	p_H vorher und nachher	$C_{H^+} \cdot 10^{-7}$ (im Liter) vorher u. nachher	Entstandene $Mol H^+ \cdot 10^{-14}$ in 2 cm ³ je Sek.
1	höchstgereinigt	3	etwa 20°	6·99 6·28	1·00 5·22	7·8
2	höchstgereinigt	4	etwa 20°	6·82 5·72	1·50 18·9	24
3	höchstgereinigt, Luftzutritt	3	etwa 20°	6·03 5·45	9·31 35·8	48
4		2½	etwa 20°	5·81 5·34	15·6 45·4	66
5		3	etwa 20°	5·46 4·95	33·4 111·0	144
6		5	etwa 10°	6·33 6·23	4·67 5·93	(1·4)
7	Leitfähigkeits- wasser aus paraff. Flasche	5	etwa 20°	5·72 5·17	19·0 67·7	54
8		6	etwa 20°	6·15 5·57	7·01 26·9	19
9		4	etwa 10°	6·66 6·57	2·20 2·68	(0·6)
10		4	0°—4°	6·62 6·62	2·41 2·41	unmeßbar
11	gefroren	8	0°—4°	6·62 6·62	2·41 2·41	unmeßbar
12		8	etwa — 10°	6·62 6·62	2·41 2·41	unmeßbar
13	Leitfähigkeits- wasser mit Sauerstoff ge- sättigt aus paraff. Flasche	5	etwa 20°	6·05 5·45	8·96 35·8	30
14		5	etwa 20°	6·99 5·48	1·03 33·1	35
15	Leitungswasser	4	etwa 20°	7·41 7·41	0·04 0·04	0
16	Leitungswasser	6	etwa 20°	7·41 7·41	0·04 0·04	0

den Feststellungen von FRICKE¹⁾ allerdings bedeutend mehr Wasserstoffsuperoxyd entstanden sein, doch unmöglich soviel, daß bei dem gegebenen Wert der Dissoziationskonstanten dadurch eine meßbare Ansäuerung des Wassers hatte herbeigeführt werden können.

Der Gang in den Zahlen der letzten Spalte zeigt eindeutig eine Abhängigkeit des Effektes von der anfänglichen Wasserstoffionenkonzentration, also offenbar vom Kohlensäuregehalt, wie am deutlichsten aus den Versuchen 1 bis 5 hervorgeht. Dagegen scheint keine Abhängigkeit von den Verunreinigungen zu bestehen, die das ungereinigte Leitfähigkeitswasser (Versuch 7 und 8) etwa mehr enthält als das höchstgereinigte Wasser (Versuch 1 bis 5), und vor allem scheint keine Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration vorhanden zu sein, die von der Sättigung in den Versuchen 13 und 14 bis zu den allergeringsten Spuren in den Versuchen 2 und 3 schwankt. Der eine Reaktionspartner bei der Oxydation, die die Ursache der Ansäuerung ist, scheint danach das Wasser selbst zu sein, und dieser Befund stellt die p_H -Verschiebung in eine Reihe mit den zahlreichen von FRICKE, HART und SMITH²⁾ untersuchten Beispielen, bei denen organische Verbindungen, die in Wasser gelöst sind, mit dem durch Röntgenstrahlen „aktivierten Wasser“ reagieren. Der Gang der Zahlen in der letzten Spalte der Tabelle erfordert es nicht, außer einer Reaktion im Inneren der Flüssigkeit noch eine Reaktion mit der Gefäßwand oder mit aus der Gefäßwand herausgelösten Stoffen anzunehmen, denn der Effekt scheint mit dem Verschwinden eines Kohlensäuregehaltes selbst zu verschwinden. Übereinstimmend damit zeigten die früheren Versuche von RISSE³⁾, aus denen allerdings nur erhebliche Änderungen in der Größenordnung des Effektes erkennbar waren, keinen Einfluß einer Verschiedenheit des Wandmaterials. Es wurden damals Bestrahlungsgefäße aus gut ausgedämpftem Jenaer Glas und aus paraffiniertem Bakelit verwandt.

Der Sachverhalt im ganzen legt die Vermutung nahe, daß der andere Reaktionspartner bei der Oxydation die Kohlensäure selbst ist. Kohlensäure Salze können durch Wasserstoffsuperoxyd zu Percarbonaten oxydiert werden. Da in Wasser, das mit Röntgenstrahlen bestrahlt wird, sogar Wasserstoffsuperoxyd entstehen kann, ist die Bedingung für die Oxydation von Carbonaten hier erst recht ge-

¹⁾ H. FRICKE, J. chem. Physics 2 (1934) 349, 556.

²⁾ H. FRICKE, E. H.

HART und H. R. SMITH, J. chem. Physics 6 (1938) 229.

³⁾ O. RISSE, Z. physik. Chem. (A) 140 (1929) 133.

geben. Wahrscheinlich beruht die Ansäuerung von hochgereinigtem Wasser bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen auf einer teilweisen Oxydation der darin enthaltenen Kohlensäurespuren zu Perkohlensäure. Daß dieser Körper nach WOLFENSTEIN und PELZNER¹⁾ abweichend von einer früheren Behauptung von BACH²⁾ nicht präparativ in Freiheit zu setzen ist, dürfte kein schwerwiegender Einwand gegen die ausgesprochene Vermutung sein. Eine Haltbarkeit der Perkohlensäure in allerhöchster Verdünnung für eine so kurze Zeit, wie sie nach einem Bestrahlungsversuch bis zum Messen eines konstantes p_H -Wertes vergeht, ist durch die vorliegenden Feststellungen rein präparativer Art nicht ausgeschlossen.

Der Röntgeneffekt der p_H -Verschiebung und also auch die ihm zugrunde liegende Reaktion zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Bei 10° ist er noch qualitativ nachweisbar (Versuch 6 und 9), aber in gefrorenem Wasser (Versuch 12) und auch schon nahe bei 0° (Versuch 10 und 11) verschwindet er für die Beobachtung ganz. Es kehrt also hier das merkwürdige Verhalten wieder, das auch die Wasserstoffsuperoxydbildung zeigt, und zwar übereinstimmend bei der Anregung mit Röntgenstrahlen³⁾ und mit α -Strahlen⁴⁾. Die starke Temperaturabhängigkeit der p_H -Verschiebung ist aber nicht für die Anregung mit Röntgenstrahlen spezifisch, denn die nicht näher aufgeklärte gleichsinnige Verschiebung, die RISSE⁵⁾ bei der Bestrahlung von hochgereinigtem Wasser mit dem Licht einer gewöhnlichen Quecksilberlampe fand, zeigt nach Versuchsergebnissen von uns diese starke Abhängigkeit auch.

Mit der vorliegenden Arbeit sind unsere experimentellen Untersuchungen über die röntgenchemischen Vorgänge in hochgereinigtem Wasser abgeschlossen.

Die Ausführung der Arbeit wurde ermöglicht durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft), die einem von uns (HOLZAPFEL) ein Stipendium gewährte, wofür wir zu großem Dank verbunden sind.

1) R. WOLFENSTEIN und E. PELZNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 41 (1907) 280.

2) A. BACH, J. russ. phys.-chem. Ges. 29 (1907) 373. 3) P. GÜNTHER und L. HOLZAPFEL, loc. cit. 4) W. DUANE und O. SCHEUER, Le Radium 10 (1913) 33.

5) O. RISSE, loc. cit.

Spektroskopische Untersuchung der Assoziation bei normalen primären Alkoholen*)¹⁾.

Von

J. Kreuzer und R. Mecke.

(Mit 13 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 41.)

Mit einem neuen photoelektrischen Spektralphotometer, das eine praktische Kontrastschwelle von weniger als 10^{-6} besitzt, wurden Absorptionsmessungen an der scharfen *OH*-Bande λ 9680 von Methanol, Äthanol, *n*-Propanol und *n*-Butanol in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel bis herab zu einer Konzentration von 0.01 Mol/l vorgenommen. Es konnte somit über einen Konzentrationsbereich von etwa 1:1000 das früher beim Phenol gefundene Verdünnungsgesetz der Assoziation $K = ac/(1 - \alpha)$ geprüft werden, wobei sich jedoch bei den Alkoholen — vermutlich infolge ihrer polaren Assoziation — systematische Abweichungen ergaben, für die zur Zeit mehrere Deutungsmöglichkeiten bestehen.

Von den verschiedenen Methoden, die in letzter Zeit bei Untersuchungen des Assoziationsvorganges in Lösungen angewandt wurden, erscheint uns die spektroskopische insofern besonders wichtig, als bei ihr die Wechselwirkung der bindenden Kräfte an den Veränderungen charakteristischer Absorptionsbanden unmittelbar beobachtet werden kann. Besonders eignen sich hierfür Verbindungen mit Hydroxylgruppen, bei denen wir am Beispiel des Phenols in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von WOLF und Mitarbeitern²⁾ die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes nachweisen konnten. Es war auch möglich, eine einfache Gleichgewichtsformel anzugeben und sie im Falle des Phenols über einen Konzentrationsbereich von etwa 1:200 durch hinreichend genaue photoelektrische Absorptionsmessungen an der scharfen *OH*-Bande λ 9680 im nahen Ultraroten zu prüfen³⁾. Wir wiesen aber bereits damals darauf hin, daß diese Formel keine allgemeine Gültigkeit haben kann, vielmehr nur einen Grenzfall darstellt, der allerdings beim Phenol praktisch verwirklicht ist.

*) Herrn Professor BODENSTEIN zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ Teil von D 25. ²⁾ K. L. WOLF, H. DUNKEN und K. MERKEL, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 287 und die dort angegebene Literatur. ³⁾ H. KEMPTER und R. MECKE, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 229.

Mit einer inzwischen neu gebauten, wesentlich verbesserten Apparatur, deren optische Anordnung wir in Abb. 1 wiedergeben, und deren photoelektrische Einrichtung an anderer Stelle noch ausführlicher beschrieben werden soll, dehnten wir daher die Untersuchungen auf die n -Alkylalkohole aus, bei denen infolge ihrer polaren Assoziation andere Verhältnisse wie beim — vermutlich nur unpolar assoziierenden — Phenol erwartet und tatsächlich auch gefunden wurden.

Das zur Verwendung kommende Spektrophotometer¹⁾ ist sowohl für Messungen im nahen Ultrarot bis 1.1μ mit Glasprisma und

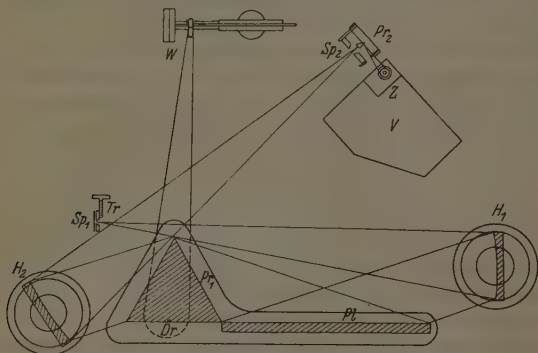


Abb. 1. Schema des Spektrometers.

Caesiumphotozelle als auch für solche im mittleren Ultrarot (bis etwa 3μ) mit Quarzprisma und Thermoelement ausgerüstet. Es hat bei einer Brennweite der Spiegel von 50 cm ein wirksames Öffnungsverhältnis von 1:7 und im nahen Ultraroten ein praktisches Auflösungsvermögen von 1:1500. Der Aufbau ist die übliche WADSWORTH-Anordnung konstanter Ablenkung mit zwei Hohlspiegeln, deren Z-förmiger Strahlengang eine komafreie Abbildung ergibt. Vom Eintrittsspalt Sp_1 gelangt das Licht über den Hohlspiegel H_1 und den Planspiegel Pl (Länge 28 cm) zum Prisma Pr_1 (Basis 12 cm), das durch die Schraube W eingestellt wird. Das vom Hohlspiegel H_2

¹⁾ R. ZIEGLER, Z. Physik 116 (1940) 719.

durch den Austrittsspalt Sp_2 hindurchgehende Strahlenbündel wird durch das Linsenprisma Pr_2 auf die Zelle Z reflektiert, die mit dem Röhrenvoltmeter V verbunden ist. Die photoelektrische Einrichtung ist in dem lichtdicht verschlossenen Spektralapparat eingebaut, so daß Messungen bei Tageslicht durchgeführt werden können. Eine Wechsellvorrichtung gestattet zwei Küvetten, eine mit der zu messenden Lösung, die andere mit der äquivalenten Menge des Lösungsmittels, abwechselnd in den Strahlengang der Lichtquelle zu bringen. Die photoelektrische Einrichtung besteht im wesentlichen aus einer Caesiumzelle mit Erdungsring (Preßler, Typ: Z 16) und einem Röhrenvoltmeter (Penthode KF 4) in Kompensationsschaltung, und zwar derartig, daß durch automatische Gitterspannungsregulierungen sowohl Heizspannungs- als auch Anodenspannungsschwankungen selbsttätig kompensiert werden. Es gelang auf diese Weise, den Störpegel der Gitterspannung nahezu auf seinen thermostatischen Schwan-
kungswert herabzudrücken, d. h. auf etwa $\pm 0.5 \cdot 10^{-4}$ Volt. Gemessen wurde stets nach der Nullmethode, d. h. der durch den Photostrom über einen Ableitwiderstand erzeugte Spannungsabfall wurde mittels eines Kompensationsapparates durch eine entgegengesetzte Spannungsänderung kompensiert. Nullinstrument war ein Multiflexgalvanometer (B. LANGE), maximale Empfindlichkeit etwa 10^{-8} A/Skt. Mit einem von uns verwendeten Siemenswiderstand von 10^{10} Ohm konnten somit Photoströme auf 10^{-14} A genau gemessen werden. Dies reicht aber aus, um auch noch im Ultraroten oberhalb von 1μ bis etwa 1.1μ , in welchem Bereich die Empfindlichkeit der Caesiumzelle bereits wesentlich nachläßt, mit guter Dispersion bzw. mit hinreichend engem Spalt messen zu können. Die kurzzeitigen Intensitätsschwankungen der Osram-Niedervoltlampe (6 V, 5 A) konnten, wie eingehende Untersuchungen zeigten, durch Speisung der Lampe aus dem Netz über einen Kupferoxydulgleichrichter mit parallel geschalteter Pufferungsbatterie hinreichend großer Kapazität auf etwa $\pm 0.50\%$ herabgedrückt werden. Es erfordert dies für den zu messenden Spektralbereich eine Temperaturkonstanz des Glühfadens von etwa $\pm 0.3^\circ$. Die für photometrische Durchlässigkeitsmessungen maßgebende Kontrastschwelle unserer Anordnung beträgt somit weniger als 1% (Auge 2%); wir waren daher in der Lage, bei verhältnismäßig geringen Schichtdicken (10 bis 20 cm) noch stark verdünnte Lösungen bis zu 0.01 Mol/l zu messen und dadurch den der Untersuchung zugänglichen Konzentrationsbereich auf etwa 1:1000 auszudehnen. Das

Auflösungsvermögen des Spektralapparates wird hier im wesentlichen durch die Breite des Austrittsspaltcs begrenzt, der bei unseren Messungen ein Intervall von 40 cm^{-1} überdeckte. Dieses ist insofern von Bedeutung, als bei schmalen Banden (Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$) die Extinktion der Bandenspitze um den Faktor $\frac{1}{3} \left(\frac{40}{\Delta\nu_{1/2}} \right)^2$ zu klein gemessen wird, wobei bei der Ableitung dieser Beziehung für den Absorptionsverlauf eine Resonanzkurvenform angenommen wurde. Bei einer beobachteten durchschnittlichen Halbwertsbreite der *OH*-Banden von etwa 80 cm^{-1} wäre der Fehler im Extinktionswert also etwa 8%. Vermeidet man aber allzu geringe Durchlässigkeiten, d. h. gar zu große Schichtdicken, so ist dieser Faktor konstant und daher für die vorliegenden Untersuchungen, wie übrigens auch Messungen mit verschiedenen Schichtdicken gezeigt haben, ohne Bedeutung, da es lediglich auf den Vergleich der relativen Extinktionskoeffizienten ankommt.

Im Anschluß an die früheren Untersuchungen stellen wir zunächst in Abb. 2 bis 7 dem Spektrum des Wassers und demjenigen des in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Phenols die Spektren der ersten vier primären Alkohole (Methanol, Äthanol, *n*-Propanol und *n*-Butanol) gegenüber, je eines von der unverdünnten Substanz, zwei weitere von Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff mit der Konzentration 3·2 bzw. 0·8 Mol/l. Die von uns außerdem noch durchgemessenen Alkohole *n*-Pentanol und *n*-Hexanol, die ganz ähnliche Resultate lieferten, veröffentlichen wir an dieser Stelle noch nicht, da uns der Reinheitsgrad derselben nicht genügend gewährleistet erscheint und Kontrollmessungen noch ausstehen.

Die Absorptionskurven zeigen neben der dritten Oberschwingung der *CH*-Bindung bei $11\,000\text{ cm}^{-1}$ (aliphatische Bindung) bzw. $11\,500\text{ cm}^{-1}$ (aromatische Bindung) die zweite Oberschwingung der *OH*-Gruppe, die bekanntlich in zwei Teile zerfällt: eine scharfe *OH*-Bande bei rund $10\,400\text{ cm}^{-1}$ (Alkohol) bzw. $10\,320\text{ cm}^{-1}$ (Phenol) und eine nach kleineren Frequenzen hin verschobene breitere sogenannte Assoziationsbande, deren typische Form sich am besten bei Phenol und Wasser zeigt (Abb. 2). Allerdings wird diese Assoziationsbande bei den Alkoholen überlagert durch andere Banden, wahrscheinlich Kombinationsbanden $3\nu + \delta^1$). Wohl gewinnen diese letzteren bei

¹⁾ Da sie auch bei den einfachen Paraffinkohlenwasserstoffen vorkommen, gehören sie dem Alkylrest an.

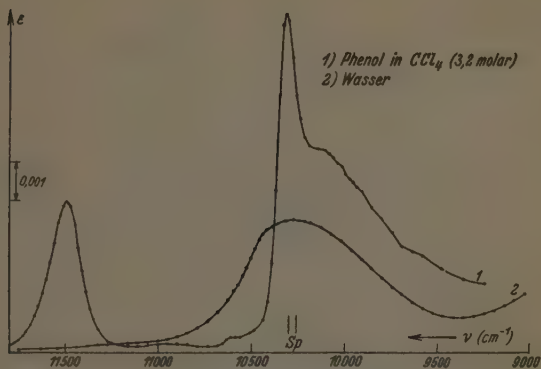


Abb. 2. Molare Extinktion des in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Phenols und des Wassers in Liter/Mol · cm.

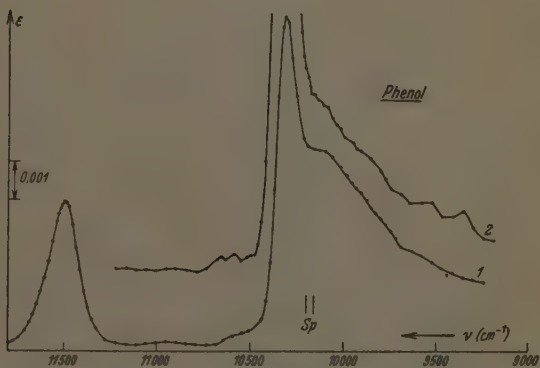


Abb. 3. Molare Extinktion zweier Lösungen von Phenol in Tetrachlorkohlenstoff:
1. $c = 3.2$ Mol/l. 2. $c = 0.8$ Mol/l.

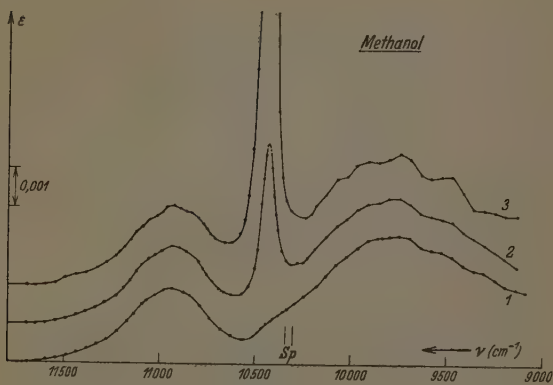


Abb. 4.

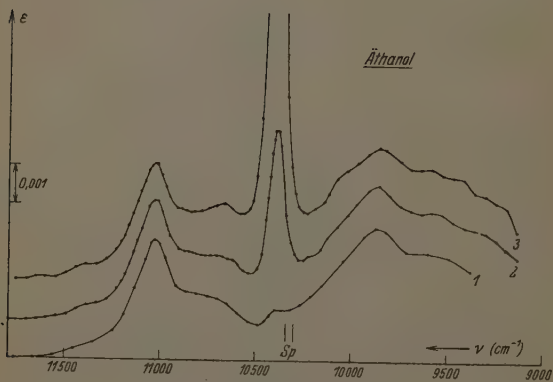


Abb. 5.

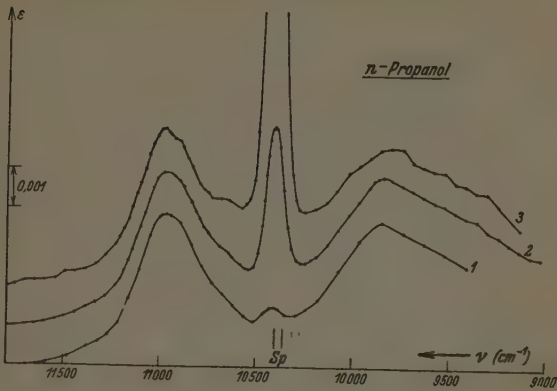


Abb. 6.

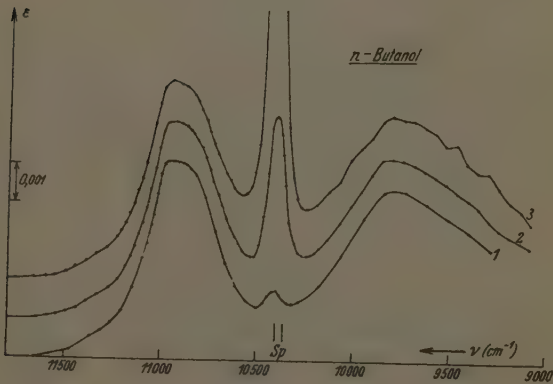


Abb. 7.

Abb. 4, 5, 6 und 7. Molare Extinktion von Methanol, Äthanol, *n*-Propanol und *n*-Butanol: 1. unverdünnt. 2. $c = 3.2$ Mol/l. 3. $c = 0.8$ Mol/l in Tetrachlorkohlenstoff.

der Verdünnung an Struktur, ändern sich aber im Absorptionsvermögen nicht merklich. Auch die Struktur der Assoziationsbande ist durchaus nicht einfach. Neben einer Reihe einzelner scharfer Banden, die sich allerdings nicht mehr gut trennen lassen, die aber vermutlich stöchiometrisch definierten Gebilden zuzuschreiben sind, scheinen noch breite, strukturlose Banden vorhanden zu sein; z. B. jene, die ERRERA und SACK¹⁾ bei Äthanol in der Grundschiwingung beobachteten und stark temperaturabhängig fanden, was eine unregelmäßige „Schwarmbildung“ (Solvatation) als Ursache vermuten läßt. Da diese Struktur jedoch noch nicht genau erforscht ist, sie zudem bei den Alkoholen durch andere Banden sicher verfälscht wird, müssen wir auch hier, wie schon früher, von einer quantitativen Auswertung derselben absehen und uns auf die scharfe OH-Bande allein beschränken.

Die Tabellen 1 bis 3 bringen das Zahlenmaterial mehrerer Untersuchungsreihen, bei denen Schichtdicke und Konzentration der Ausgangslösungen²⁾ variiert wurden (Temperatur: $19 \pm 1^\circ \text{C}$). Sie zeigten unter sich gute Übereinstimmung und wurden daher gemittelt. Die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ der scharfen OH-Bande sind nach der Beziehung $J = J_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d}$ (c = Konzentration in Mol/Liter, d = Schichtdicke in Zentimeter) berechnet.

Unter der Voraussetzung des Massenwirkungsgesetzes hatten wir beim Phenol angenommen, daß sich die Assoziation gemäß der allgemeinen bimolekularen Anlagerungsreaktion $A + A_{n-1} \rightleftharpoons A_n$ über beliebig hohe Komplexe (Zähligkeiten n) erstreckt und daß die Gleichgewichtskonstanten der einzelnen Teilreaktionen gleich sind ($K_{12} = K_{23} = K_{34} \dots = K$). Bedeutet nun α den Bruchteil der Einermolekeln, α_n den Bruchteil der eingewogenen Molekeln, die sich zu einem n -fachen Komplex vereinigt haben, so folgt aus diesen beiden Annahmen:

$$K = \frac{\alpha \cdot c}{1 - \sqrt[n]{\alpha}}; \quad \alpha_n = n\alpha(1 - \sqrt[n]{\alpha})^{n-1}. \quad (1)$$

Wir haben dann ferner die für die Auswertung der spektroskopischen Messungen wesentliche Voraussetzung gemacht, daß die scharfe OH-Bande lediglich den nichtassoziierten Einermolekeln zuzuordnen ist, d. h. daß der Absorptionskoeffizient der Bandenspitze ϵ_c gemessen in Einheiten des extrapolierten Koeffizienten für unendliche Ver-

¹⁾ J. ERRERA und H. SACK, Trans. Faraday Soc. **34** (1938) 206. ²⁾ Bei einer Meßreihe erfolgte die Verdünnung von einer bestimmten Konzentration ausgehend immer im Verhältnis 1:2.

Tabelle 1.

c Mol/l	Methanol in CCl_4				Äthanol in CCl_4			
	$\epsilon_{\max} \cdot c$	ϵ_{\max}	ϵ_{korrt}	Zahl der Mes- sungen	$\epsilon_{\max} \cdot c$	ϵ_{\max}	ϵ_{korrt}	Zahl der Mes- sungen
unverd.	0'0287	0'00116	0'00081	1	0'0228	0'00132	0'00082	1
6'4	0'0179	0'00279	0'00254	2	0'0184	0'00288	0'00238	2
3'2	0'0149	0'00466	0'00441	2	0'0158	0'00495	0'00445	2
2'265	—	—	—	—	0'0144	0'00634	0'00584	1
1'6	0'0127	0'00796	0'00771	2	0'0133	0'00831	0'00781	1
1'132	—	—	—	—	0'0121	0'0107	0'0102	1
0'8	0'0108	0'0135	0'0133	2	0'0108	0'0135	0'0130	1
0'566	—	—	—	—	0'00983	0'0174	0'0169	1
0'4	0'0090	0'0224	0'0222	2	0'00872	0'0218	0'0213	1
0'283	—	—	—	—	0'00774	0'0273	0'0268	1
0'2	0'0069	0'0345	0'0342	2	0'00668	0'0334	0'0329	1
0'1415	—	—	—	—	0'00555	0'0392	0'0387	1
0'1	0'00442	0'0442	0'0440	2	0'00448	0'0448	0'0443	1
0'0708	—	—	—	—	0'00351	0'0496	0'0491	1
0'05	0'00215	0'0429	0'0427	2	0'00256	0'0513	0'0508	1
0'0354	—	—	—	—	0'00192	0'0543	0'0538	1
0'025	0'00093	0'0373	0'0371	2	—	—	—	—
0'0177	—	—	—	—	0'00096	0'0545	0'0540	1

Tabelle 2.

c Mol/l	n-Propanol in CCl_4				n-Butanol in CCl_4			
	$\epsilon_{\max} \cdot c$	ϵ_{\max}	ϵ_{korrt}	Zahl der Mes- sungen	$\epsilon_{\max} \cdot c$	ϵ_{\max}	ϵ_{korrt}	Zahl der Mes- sungen
unverd.	0'0210	0'00158	0'00108	1	0'0197	0'00180	0'00130	1
6'4	0'0188	0'00294	0'00244	2	0'0180	0'00289	0'00239	2
3'2	0'0165	0'00517	0'00467	2	0'0167	0'00522	0'00472	3
1'6	0'0137	0'00858	0'00808	2	0'0140	0'00874	0'00824	3
0'8	0'0112	0'0140	0'0135	2	0'0115	0'0144	0'0139	1
0'4	0'00884	0'0221	0'0216	2	0'0092	0'0230	0'0225	2
0'2	0'00662	0'0331	0'0326	1	0'00694	0'0347	0'0342	2
0'1	0'00443	0'0443	0'0438	3	0'00469	0'0469	0'0464	2
0'05	0'00264	0'0528	0'0523	4	0'00286	0'0572	0'0567	3
0'025	0'00144	0'0576	0'0571	4	0'00155	0'0620	0'0615	5
0'0125	0'00072	0'0576	0'0571	1	0'00078	0'0624	0'0619	3

Tabelle 3. Maximale Extinktion der scharfen OH-Bande von Methanol in Benzol bei verschiedenen Konzentrationen c.

c Mol/l	$\epsilon_{\max} \cdot c$	ϵ_{\max}	c Mol/l	$\epsilon_{\max} \cdot c$	ϵ_{\max}
6'4	0'0169	0'00265	0'4	0'00708	0'0177
3'2	0'0148	0'00464	0'2	0'00436	0'0214
1'6	0'0124	0'00775	0'1	0'00225	0'0225
0'8	0'00985	0'0123	0'05	0'00116	0'0232

dünnung ε_∞ ohne weiteres den Bruchteil der nichtassoziierten Molekeln angibt. Trägt man also in einem Diagramm die direkt gemessene spezifische Extinktion $\varepsilon_c \cdot c$ als Funktion von $\sqrt{\varepsilon_c}$ auf, so muß sich bei Gültigkeit obiger Beziehung eine Gerade ergeben, bei der aus den Koordinatenabschnitten die Gleichgewichtskonstante sofort ablesbar ist $(\varepsilon \cdot c)_{\varepsilon=0} / \varepsilon_\infty = K$.

Diese Darstellung wählten wir auch im vorliegenden Fall und fanden, wie die Abb. 8 bis 11 erkennen lassen, ganz ausgeprägte systematische Abweichungen von diesem geradlinigen Verlauf. Sorgfältige Untersuchungen ergaben, daß apparative bzw. meßtechnische Fehlerquellen, wie z. B. Streulicht, Einfluß der Schichtdicke, Nullpunktfehler des Extinktionskoeffizienten bedingt durch Küvettenfehler, Verdünnungsfehler, Verunreinigungen, für die systematischen Abweichungen nicht verantwortlich gemacht werden können. Inwieweit allerdings Feuchtig-

keitspuren das Ergebnis noch fälschen können, wird zur Zeit geprüft (siehe unten). Geringe Zusätze von Wasser änderten zwar die Neigung

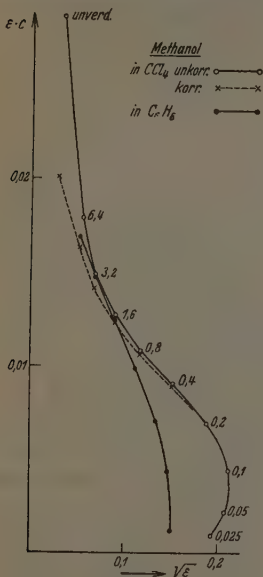


Abb. 8.

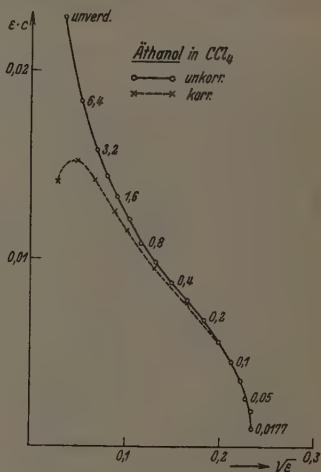


Abb. 9.

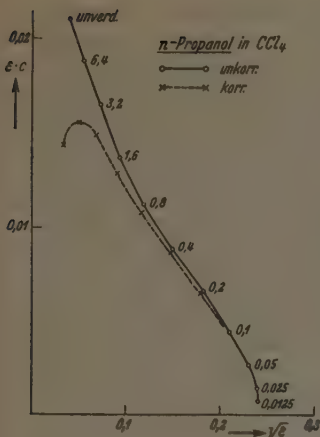


Abb. 10.

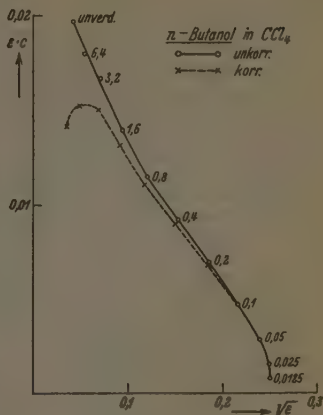


Abb. 11.

Abb. 8, 9, 10 und 11. Assoziationskurven von Methanol, Äthanol, *n*-Propanol und *n*-Butanol.

der Kurve erwartungsgemäß etwas ab, doch blieb der Kurvencharakter erhalten. Einige Schwierigkeiten bereitet bei hohen Konzentrationen die Verfälschung der Werte infolge Überlagerung durch die benachbarten Banden. In der Regel werden derartige Überlagerungseffekte graphisch durch Annahme eines symmetrischen Absorptionsverlaufes der Bande ausgeglichen, was einer gewissen Willkür nicht entbehrt. Die Ausgleichung wird im vorliegenden Fall noch dadurch erschwert, daß eine geringe Überlagerung sowohl durch die *CH*-Bande, deren Extinktionswerte konzentrationsunabhängig sind, als auch durch die benachbarte Assoziationsbande mit konzentrationsabhängigen ϵ -Werten erfolgt. In den Tabellen 1 bis 3 haben wir den mutmaßlichen Überlagerungseffekt berücksichtigt und die Messungen entsprechend korrigiert. Sieht man von den sehr unsicheren Werten der reinen Flüssigkeiten ab (siehe Abb. 4 bis 7)¹⁾, so wird die Krümmung der Kurve

¹⁾ Das scheinbare Verschwinden der scharfen *OH*-Bande beim konzentrierten Methanol und beim Wasser beruht nur auf Überlagerung, denn es besteht, wie wir nachweisen konnten, anomale Dispersion an jener Stelle.

bei höheren Konzentrationen zwar herabgesetzt, nicht aber völlig beseitigt.

Einen ganz ähnlichen Verlauf zeigen auch Messungen von PRIGOGINE¹⁾ an der ersten Oberschwingung von Äthanol bei 7110 cm^{-1} ebenfalls in Tetrachlorkohlensstoff gelöst. Allerdings nimmt PRIGOGINE die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes (Gleichung (1)) an. Die Auswertung erfolgt jedoch in zwei verschiedenen Meßreihen. Dabei werden nicht etwa die gemessenen Werte selbst benützt, welche nur graphisch wiedergegeben sind, sondern Tabellenwerte, die ihrerseits durch graphische Ausgleichung der Meßpunkte gewonnen wurden, deren Streuung einen gewissen Spielraum läßt. Trotzdem kann man im hohen Konzentrationsbereich von 17·2 mol. (reines Äthanol) bis zu 0·086 mol. ein Anwachsen der Gleichgewichtskonstante, also ein Ansteigen der Kurve mit höheren Konzentrationen, deutlich erkennen. Bei der Meßreihe der niedrigen Konzentrationen (0·17 bis 0·017 mol.) wendet der Verfasser das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz als Grenzgesetz an und erhält trotz schlechtem Anschluß der beiden Meßreihen anscheinend den gleichen Wert für die Konstante. Wertet man jedoch die Messungen ebenfalls nach Gleichung (1) aus, so errechnet sich ein wesentlich höherer Durchschnittswert, der also ebenfalls einen steileren Verlauf der Kurve bei niederen Konzentrationen bedeutet. Entnimmt man schließlich die tatsächlichen Meßwerte der graphischen Darstellung — leider die einzige Möglichkeit — und trägt sie nach unserer Weise auf, so wird die Ähnlichkeit mit unserer Kurve überzeugend.

Die Krümmung der Kurve bei hohen Konzentrationen würde nun bedeuten, daß keine Bildung beliebig hoher Komplexe stattfindet, sondern die Zähligkeit eine gewisse obere Grenze besitzt. Es ist aber noch zu berücksichtigen, daß bei höheren Konzentrationen der offensichtlich bestehende Einfluß des Lösungsmittels gegenüber dem der assoziierten Molekeln zurücktritt, um schließlich in der reinen Flüssigkeit gänzlich zu verschwinden. Daß eine starke Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante vom Lösungsmittel besteht, ist bekannt. Wir bringen hier vorläufig nur noch Messungen von Methanol in Benzol als Lösungsmittel und erkennen an den Abb. 8 und 12 zweierlei: einmal einen wesentlich steileren Kurvenverlauf, also eine entasoziiierende Wirkung des Benzols gegenüber dem Tetrachlorkohlensstoff, außerdem aber auch noch eine Bandenverlagerung und Bandenverbreiterung, also einen direkten Einfluß der Lösungsmolekeln auf die OH-Bindung, der durch das Massenwirkungsgesetz nicht erfaßt wird (Solvatation). Ähnliche Einflüsse auf die scharfe OH-Bande können auch bei hohen Konzentrationen die assoziierten Alkoholmolekeln ausüben, besonders wenn dieselben polar assoziiert sind.

¹⁾ I. PRIGOGINE, Diss., Brüssel 1940.

Schwieriger zu deuten ist der Kurvenverlauf bei den niedrigen Konzentrationen. Aus der Tangente an die Kurve für $c=0$ erhält man — unabhängig von besonderen Annahmen über die Größe der anderen Gleichgewichtskonstanten — die Gleichgewichtskonstante K_{12} für die Bildung von Zweierkomplexen. Ein vertikales Einlaufen der Kurve in die Abszissenachse, wie es aus den Beobachtungen bei Äthanol, Propanol und Butanol hervorzugehen scheint, bedeutet somit das völlige Fehlen von Zweierkomplexen im Assoziationsgemisch. Tatsächlich wird der Kurvenverlauf unter dieser Voraus-

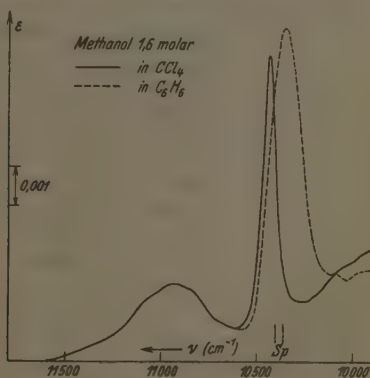


Abb. 12. Verlauf der molaren Extinktion von Methanol in CCl_4 und C_6H_6 als Lösungsmittel.

setzung bei allen Alkoholen, von Methanol abgesehen, befriedigend wiedergegeben, auch noch bei höheren Konzentrationen, wenn man annimmt, daß im übrigen sich alle anderen Komplexe $n > 2$ mit gleichem K bilden können. Es ergeben sich die folgenden Werte:

Äthanol: $K = 0.33$ ($\epsilon_\infty = 0.055$),

Propanol: $K = 0.32$ ($\epsilon_\infty = 0.058$),

Butanol: $K = 0.30$ ($\epsilon_\infty = 0.063$).

Eine gewisse Stütze findet diese Erklärung durch Untersuchungen von A. PRIETZSCHK¹⁾. Danach sollen bereits ganz geringe Wasser-

¹⁾ A. PRIETZSCHK, Z. Physik 117 (1941) 482.

zusätze zum Äthanol praktisch alle Alkoholketten mehrfach miteinander verknüpfen, also Kettenverzweigungen hervorrufen, bei denen die Wassermolekeln die Verzweigungspunkte bilden.

Eine andere Deutungsmöglichkeit besteht in der weniger wahrscheinlichen Annahme, daß eine rein polare Bindung der Zweierkomplexe die *OH*-Frequenz noch nicht beeinflusst, die Zweier-

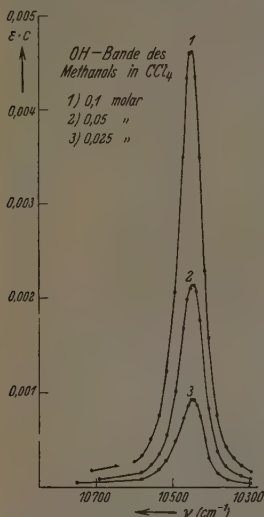


Abb. 13. *OH*-Bande des Methanols in CCl_4 bei starker Verdünnung.

komplexe also in der scharfen *OH*-Bande als Einermolekeln mitgemessen werden. Man erhält allerdings hier einen um den Faktor 0.35 kleineren Wert für *K*. Nicht deutbar, wenigstens mit den obigen Erklärungsversuchen nicht in Einklang zu bringen, ist vorläufig das beobachtete Umbiegen der Kurve bei Methanol. Überlagerungseffekte kommen hier nicht mehr in Betracht. Daß es sich auch nicht um einen Nullpunktsfehler (etwa Küvettenfehler) unserer $\epsilon \cdot c$ -Messungen handelt, der besonders bei niedrigen Konzentrationen in den ϵ -Werten in Erscheinung treten würde, zeigt die wiederholte Prüfung des BEERSchen Gesetzes an den gleichfalls mitgemessenen *CH*-Banden, bei denen trotz schwächerer Absorption innerhalb der Meßfehler keinerlei systematische Abweichungen beobachtet werden (Tabelle 4). Man muß also annehmen,

Tabelle 4. Maximale Extinktion der *CH*-Banden ($\nu \approx 11000 \text{ cm}^{-1}$) bei verschiedenen Konzentrationen *c*.

<i>c</i> (Mol/Liter)	Methanol	Äthanol	<i>n</i> -Propanol	<i>n</i> -Butanol
unverdünnt	0.00193	0.00310	0.00386	0.00511
6.4	0.00198	0.00312	0.00394	0.00504
3.2	0.00200	0.00309	0.00395	0.00510
1.6	0.00198	0.00310	0.00394	0.00516
0.8	0.00206	0.00304	0.00402	0.00514
0.4	0.00194	0.0030	0.00385	0.00514
0.2	0.0019	0.0029	0.0038	0.0051
0.1	0.0023	0.0028	0.0045	0.0050

daß bei geringen Konzentrationen entweder eine — chemisch nicht gestützte — Zersetzung der Alkohole eintritt, oder aber in der Lösung mit zunehmender Verdünnung Kräfte auftreten bzw. verschwinden, die direkt auf den Absorptionskoeffizienten der *OH*-Bindung einwirken. Eine Stütze dieser Annahme kann man vielleicht in einer leichten Unsymmetrie der *OH*-Bande erblicken, die sich bei geringeren Konzentrationen bemerkbar macht (Abb. 13). Erst weitere Messungen können hier die nötige Klärung bringen. Wir vermuten jedoch, daß das Verdünnungsgesetz der Gleichung (1) nur im Grenzfall einer völlig unpolaren Kettenassoziation Gültigkeit hat, und daß bei polaren Assoziationsvorgängen, wie sie bei den Alkoholen vorliegen, derartige systematische Abweichungen stets zu erwarten sind.

Vorliegende Untersuchungen wurden liebenswürdigerweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft sowie der I. G. Farbenindustrie Ludwigshafen unterstützt. Den Förderern sei auch an dieser Stelle herzlichst gedankt.

Freiburg i. Br., Mitteilung aus dem Institut für Theoretische Physik der Univ.
Mai 1941.

Beziehungen der Lichtabsorption zur räumlichen Anordnung von Molekülaggregaten*).

Von

G. Scheibe, R. Müller und R. Schiffmann.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 41.)

Aus quantenmechanischen Überlegungen wurde von E. HÜCKEL¹⁾ gefolgert, daß organische Moleküle, wie das Triphenylmethyl oder Farbstoffe, eben gebaut sein müssen, d. h. daß alle Atome, die an dem Resonanzsystem beteiligt sind, in einer Ebene liegen, eine Folge der Kopplung der beteiligten π -Elektronen. Dieses π -Elektronensystem ist zugleich verantwortlich zu machen für die Farbe dieser Verbindungen, und wir hielten es daher für wahrscheinlich²⁾, daß der ebene Bau sich auch in der Lichtabsorption bemerkbar macht, insofern als in bestimmten Ebenen des Moleküls polarisiertes Licht bevorzugt absorbiert wird.

Für ein Farbstoffmolekül, das Pseudoisocyanin, konnten wir durch Einbau in einen Wirtskristall (Chinaldinjodäthylat) eine vollständige Parallelrichtung der Ebenen aller Moleküle erzielen und mit diesem Kristall die Anisotropie der Lichtabsorption nachweisen³⁾. Das Molekül absorbiert in den beiden Banden 4900 und 5300 Å, die auch beim gelösten Molekül auftreten, nur, wenn der elektrische Vektor des Lichts parallel der Ebene des Moleküls schwingt. Werden die blättchenförmigen Moleküle geldrollenähnlich aufeinandergepackt³⁾ und zwar so, daß abwechselnd ein Stickstoffatom des Chinolinringes auf das Methinkohlenstoffatom des nächsten Farbstoffmoleküls zu liegen kommt (vgl. Abb. 1 a), so entsteht eine neue Absorptionsbande bei 5730 Å, in der Licht nur dann absorbiert wird, wenn dessen elektrischer Vektor senkrecht zur Molekülebene schwingt⁴⁾.

*) Herrn Professor BODENSTEIN zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. 43 (1937) 752 und 827. ²⁾ Angew. Chem. 52 (1939) 632. ³⁾ Dieser Zustand stellt sich beim Überschreiten einer bestimmten Grenzkonzentration des Farbstoffes von selbst ein. Ähnlich wie eine Kristallisation beim Überschreiten der Sättigungskonzentration einsetzt. Der Zustand ist jedoch keine Kristallisation, siehe Kolloid-Z. 82 (1933) 4. ⁴⁾ Angew. Chem. 52 (1939) 635. Naturwiss. 26 (1938) 412.

Wir haben diesen neuen Zustand „reversible Polymerisation“ genannt und benutzen nicht den Ausdruck Aggregation und ähnliche, um zu betonen, daß im Gegensatz zu gewöhnlichen Aggregaten besonders die neue Absorptionsbande und die Möglichkeit der Energieausbreitung im Polymerisat uns einen neuartigen Bindungsmechanismus der beteiligten Nebenvalenz anzudeuten scheint. Für dieses Aggregat konnten wir die in der Abb. 1 (S. 326) gezeichnete Anordnung der Moleküle sehr wahrscheinlich machen durch die Tatsache, daß dieser Zustand durch Adsorption am gespaltenen Glimmer sehr begünstigt wird¹⁾. Die beiden Stickstoffatome des Farbstoffmoleküls, die je eine halbe positive Ladung tragen (Mesomerie), entsprechen in ihren Abständen sehr genau den Abständen der Kaliumionen in der Glimmoberfläche. Daß die Moleküle hochkant stehen, folgt aus den optischen Eigenschaften dieser adsorbierten Schicht, wie T. SKERLAK¹⁾ kürzlich gezeigt hat, und daß auf je drei Kaliumionenplätze 1 Farbstoffmolekül kommt, folgt aus der ebenfalls von T. SKERLAK in der Adsorptionsschicht gemessenen Flächenbedeckung des Farbstoffes. Von der Überlegung ausgehend, daß eine Quadrupolanordnung besonders stabil sein dürfte, haben wir das in Abb. 1a gezeichnete Bild zunächst angenommen. Es wäre daneben noch eine „treppenförmige“ Anordnung (Abb. 1b) in Betracht zu ziehen.

In der vorliegenden Arbeit sollen einige Beobachtungen mitgeteilt werden, die für die erste („leiterförmige“) Anordnung sprechen und das Bild zu erweitern erlauben.

In einer früheren Arbeit wurde nachgewiesen, daß in den hochviscosen reversibel polymeren Lösungen des Pseudoisocyanins die Dissoziation des Farbstoffes praktisch vollständig ist²⁾, daß also den freibeweglichen negativen Ionen ein fadenförmiges, positives Polyion gegenübersteht. Es erhebt sich nun die Frage, welche Kräfte vermitteln den Zusammenhalt der einzelnen Farbmoleküle gegen die Abstoßung der gleichnamig positiven Ladungen und ferner, welche Elektronen des Farbstoffmoleküls sind für das Auftreten der neuen Absorptionsbande mit Schwingungsrichtung senkrecht zur Molekülebene verantwortlich zu machen.

Die früher mitgeteilte Beobachtung, daß mit Vergrößerung des aromatischen Systems (z. B. Übergang vom Chinolin zum β -Naphthochinolin) die Stabilität des reversibel polymeren Zustandes wächst²⁾,

¹⁾ T. SKERLAK, Kolloid-Z., im Druck (1941).

²⁾ Kolloid-Z. 82 (1938) 7.

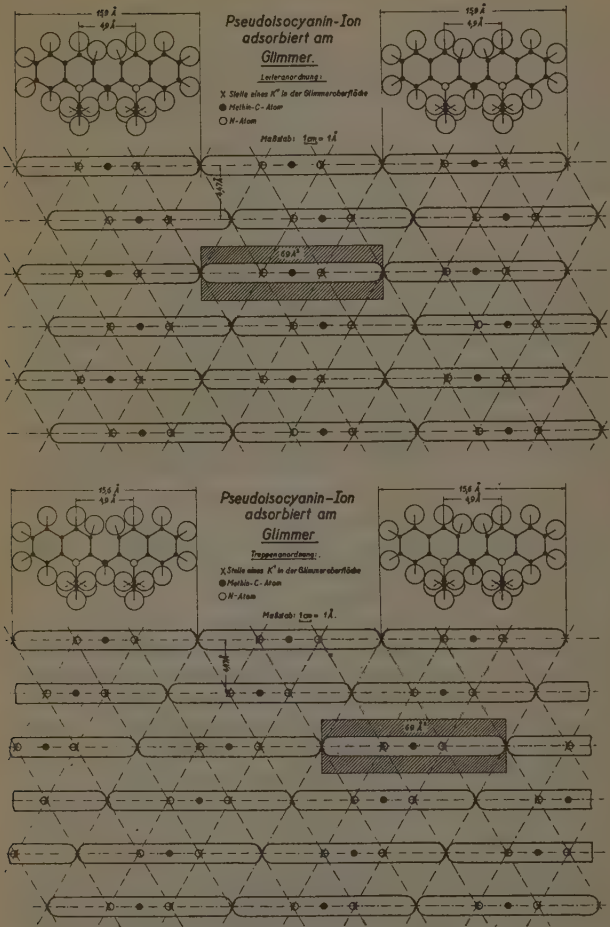


Abb. 1a und 1b. Zwei Möglichkeiten der Anordnung der am Glimmer adsorbierten Pseudoisocyaninionen: 1a „leiterförmig“, 1b „treppenförmig“.

zeigt, daß die Kräfte von den aromatischen Ringen ausgehen. Dieser Schluß wird noch erhärtet durch die Tatsache, daß der neue Zustand sich nur in Wasser als Lösungsmittel herstellen läßt, da hier die hydrophoben aromatischen Reste ihre Kräfte ohne Störung auswirken können¹⁾. Eine weitere Stütze ergibt die Beobachtung, daß auch an aromatischen Kohlenwasserstoffen ohne ionoide Teile ganz analoge Erscheinungen von uns beobachtet wurden. Schon früher wurde darauf hingewiesen²⁾, daß die Absorption des 2,3-Benzanthracens, wie sie in der Lösung vorliegt, im kristallisierten Zustand verändert wird. Erstens tritt die in der Lösung zu beobachtende Absorption (4750, 4450, 4200 Å) im polarisierten Licht nur in einer Richtung auf (siehe Abb. 2). Senkrecht zu dieser Richtung ist sie weitgehend unterdrückt, dafür tritt eine neue langwelligere Bande (5250 Å) in Erscheinung. Bei 2,3—6,7-Dibenzanthracen³⁾ ist die Erscheinung noch klarer zu beobachten. Die Banden liegen hier bei 6800 Å, 6200 Å und 5700 Å. Die Bande, die bei senkrechter Stellung des elektrischen Vektors auftritt, liegt bei 7500 Å. Die von HERTEL⁴⁾ ausgeführte röntgenographische Strukturbestimmung bestätigt, daß im 2,3-Benzanthracen die Moleküle mit ihren Ebenen parallel liegen. Wir haben also hier eine Packung, die der an unserem reversibel polymeren Zustand des Pseudoisocyanins sehr ähnlich ist. Die bei diesen Kohlenwasserstoffen auftretende neue Bande hat so viel Ähnlichkeit mit der neuen Bande des reversibel polymeren Pseudoisocyanins, daß man die gleiche Ursache annehmen muß. Wir suchen also in beiden Fällen sowohl für die Bindungskräfte als auch für die neue Absorptionsbande die Ursache in Elektronen, die zum aromatischen Zustand bzw. zum Resonanzzustand des Farbstoffes gehören.

Verkleinert man die aromatischen Ringe im Pseudoisocyanin, benutzt man z. B. einen Farbstoff der nachstehenden Konstitution, so ist infolge der geringeren Anziehungskräfte der reversibel polymere Zustand in Lösung nicht mehr herzustellen. Läßt man diesen Farbstoff

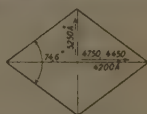
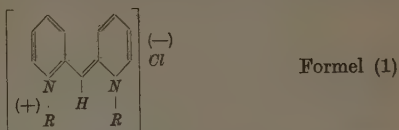


Abb. 2. Kristall von 2,3-Benzanthracen mit eingezeichneten Maxima der Absorptionsbanden, die im polarisierten Licht auftreten, wenn der elektrische Vektor die durch Pfeile angedeutete Richtung zum Kristall hat.

¹⁾ Kolloid-Z. 82 (1938) 7. ²⁾ Naturwiss. 26 (1938) 412. ³⁾ Wir verdanken Herrn E. CLAR eine Probe dieses von ihm hergestellten Kohlenwasserstoffes. ⁴⁾ HERTEL, Z. physik. Chem. (B) 33 (1936) 319.

in dünner Schicht auf Glas eintrocknen, so erhält man Einkristalle der untenstehenden Form (Abb. 3), die, wie die optische Untersuchung



zeigt, die Farbstoffmoleküle alle parallel ausgerichtet und hochkant gestellt enthalten. In der mit a bezeichneten Richtung schwingendes Licht wird in den beiden Banden 4840 und 4540 Å absorbiert, die auch

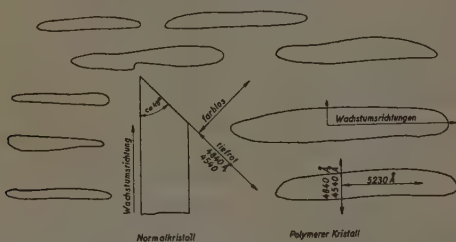


Abb. 3. Kristallisationsformen des Farbstoffes der Formel (1). a) Normalkristall auf Glas, Quarz usw. b) Polymerer Kristall auf Glimmer. Die Zahlen bedeuten die Absorptionsmaxima, die im polarisierten Licht mit Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors entsprechend den Pfeilen auftreten.

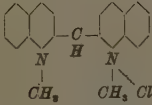
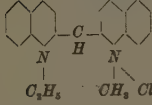
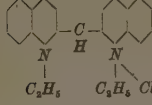
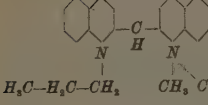
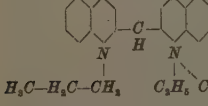
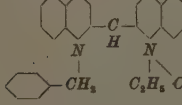
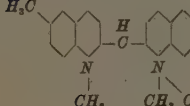
in Lösung auftreten. In der gleichen Richtung liegt also auch die Ebene der Farbstoffmoleküle. Senkrecht dazu beobachtet man keine Absorption. Hier liegt also trotz Parallelrichtung der Moleküle kein Zustand vor, der als reversibel polymer bezeichnet werden kann, denn für diesen Zustand haben wir das neue Absorptionsband senkrecht zur Molekülebene als charakteristisch anzusehen.

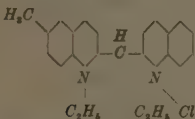
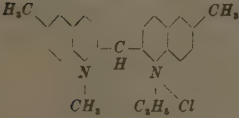
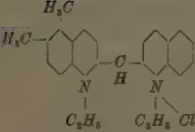
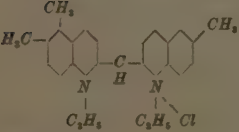
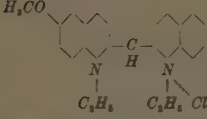
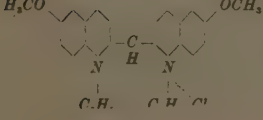
Nimmt man nun als Unterlage zum Auskristallisieren gespaltenen Glimmer, so zeigen die entstehenden langen Kristalle mit undeutlicher Begrenzung parallel der Längsrichtung ein neues schmales Band bei 5230 Å, senkrecht dazu dagegen die beiden bekannten Banden 4840 und 4540 Å. Aus der äußeren Form der Kristalle im ersten Fall (Abb. 3) und aus der Lage der Schwingungsrichtung der beiden Absorptionsbanden 4840 und 4540 nehmen wir an, daß die

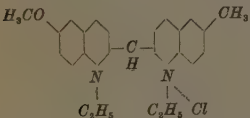
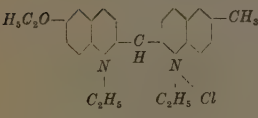
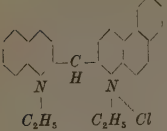
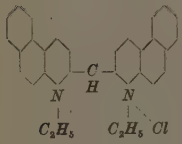
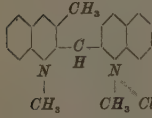
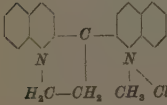
Lagerung der Moleküle bei dem ersten Kristall treppenförmig ist (Abb. 1 b). So läßt sich z. B. der Winkel von etwa 45° und die Wachstumsrichtung der Kristalle zwanglos erklären. Beim Auskristallisieren auf Glimmer bildet sich dagegen die leiterförmige Anordnung, denn die Parallelrichtung der Moleküle ist auch hier durch die Lichtabsorption nachgewiesen. Die Wachstumsrichtung stimmt hiermit ebenfalls überein. Diese Anordnung ist nicht stabil, sie wandelt sich beim Stehen langsam in die Anordnung der ersten Art um.

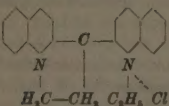
Aus den nahe übereinstimmenden Abmessungen bestimmter Stellen des Farbstoffmoleküls und der Anordnung der Kaliumionen in der Oberfläche des Glimmergitters kann man also ziemlich weitgehende Schlüsse auf die Anordnung der Moleküle in dem reversibel polymeren Farbstoff ziehen. Bei genauerer Untersuchung der Lage der polymeren Farbstoffbande in der Lösung und in dem Adsorbat an Glimmer zeigt sich, daß hier eine gut meßbare Differenz besteht¹⁾. Für das *N,N'*-Diäthylpseudoisocyanin ist die Differenz in der Lage der beiden Absorptionsbanden etwa 60 Å, wie die folgende Tabelle (S. 330 ff.) zeigt, und zwar liegt die Bande bei dem Adsorbat an Glimmer langwelliger. In der nachfolgenden Tabelle sind nun noch eine Reihe weiterer Farbstoffe, die sich durch kleine konstitutive Änderungen unterscheiden, nebst den „polymeren“ Absorptionsbanden in Lösung und an Glimmer adsorbiert aufgeführt. Es zeigt sich nun, daß besonders dadurch, daß das Molekül durch Einführen von Methylgruppen in den Chinolinringen sperriger wird, eine Umkehrung der Verschiebung der Absorptionsbande im Adsorbat nach kurzen Wellen eintritt. Diese Erscheinungen dürften darauf zurückzuführen sein, daß im ersten Falle die Dicke der Farbstoffplättchen geringer ist als der Abstand der Kaliumionen im Glimmergitter (437 Å). Es tritt daher eine Zerrung des Polymerisats ein, und das die Absorption bedingende Elektron erhält eine niedrigere Schwingungsfrequenz durch Verminderung der Federkraft, die es in seiner Lage festhält. Bei einer Kompression, bedingt durch größere Dicke der Farbstoffplättchen des Polymerisats, tritt der entgegengesetzte Effekt ein. Vielleicht tritt im ersten Falle auch eine schräge Schichtung der Molekülplättchen im Polymerisat ein. Im zweiten Falle ist anzunehmen, daß eine vollkommene Besetzung über große Flächen hinweg nicht mehr erfolgen kann, so daß kleinere Inseln entstehen. Hierzu stimmt sehr gut, daß

¹⁾ Naturwiss. 25 (1937) 474.

Chemische Formel	Polymere Absorption in Lösung (H_2O) Å	Adsorp- tion an Glimmer aus wässriger Lösung Å	ϵ_{\max} für 2 Flächen Glimmer	Verschiebung der Adsorp- tion an Glimmer gegen Absorption in Lösung nach Rot Å
	5712	5790	0.26	78
	5733	5793	0.30	60
	5726	5790	0.36	64
	5727	5804	0.36	77
	5732	5808	0.35	76
	5754	5694	0.15	- 60
	5809	5666	0.12	-143

Chemische Formel	Polymere Absorption in Lösung (H_2O) \AA	Adsorp- tion an Glimmer aus wässriger Lösung \AA	ϵ_{\max} für 2 Flächen Glimmer	Verschiebung der Adsorp- tion an Glimmer gegen Absorption in Lösung nach Rot \AA
	5781	5861	0.07	— 120
	5848	5760	0.09	— 88
	5793	5764	0.19	— 29
	5803	5837	0.24	— 34
	5850	5914	0.29	64
	keine	keine	—	—

Chemische Formel	Polymere Absorption in Lösung (H_2O) \AA	Adsorp- tion an Glimmer aus wässriger Lösung \AA	ϵ_{\max} für 2 Flächen Glimmer	Verschiebung der Adsorp- tion an Glimmer gegen Absorption in Lösung nach Rot \AA
	keine	5794	0.29	—
	keine	keine	—	—
	5875	5904	0.28	29
	6044	6044	0.26	0
	keine	keine	—	—
	6272	6328	0.21	56

Chemische Formel	Polymere Absorption in Lösung (H ₂ O) Å	Adsorp- tion an Glimmer aus wässriger Lösung Å	ϵ_{\max} für 2 Flächen Glimmer	Verschiebung der Adsorp- tion an Glimmer gegen Absorption in Lösung nach Rot Å
 H_2C-CH_2	6319	6368	0'14	49

die Intensität der Absorptionsbande im adsorbierten Zustand ungefähr gleich ist bei allen Farbstoffen, deren Bande durch die Adsorption eine Verschiebung nach langen Wellen erleidet, dagegen deutlich absinkt bei den Farbstoffen, bei denen die Verschiebung nach kurzen Wellen erfolgt. Hier ist eben die Besetzungsdichte geringer.

Die Aufklärung der Konstitution dieser Polymerisate beansprucht ein größeres Interesse, da an ihnen erstmalig¹⁾ die Fähigkeit zur verlustlosen Energieausbreitung über Komplexe aus mehreren Tausend bis zu einer Million einzelner Farbstoffmoleküle nachgewiesen wurde.

¹⁾ Angew. Chem. 50 (1937) 51, 218. Naturwiss. 27 (1939) 499.

Autorenregister von Band 49.

- BAULE, Über die Ausbreitung einer thermischen Störung 102.
- BENNEWITZ, Über dem mittleren Verweilweg 293.
- BRAUNE und ZEHLE, Die Selbstdiffusion von HCl und HBr 247.
- BUTROW und WOJCIECHOWSKA, Über den Vergleich von Nickel- und Kobalthalogenidspektren im kristallinen und gasförmigen Zustande. (Die Einwirkung der Art der chemischen Bindung auf die Spektren ein- und zweiwertiger Halogensalze.) 131.
- CALDIROLA siehe GIULOTTO.
- CLUSIUS (nach Versuchen mit L. STAVELEY), Wird die Schmelzscharfe durch die Isotopie beeinflusst? Die Tripelpunktsdrucke der Gase CO , A , N_2O , HCl und HBr 1.
- CREMER, Über den Unterschied der Adsorptionswärmen von Ortho- und Parawasserstoff 245.
- DUNKEN, JUDENBERG und WOLF, Orientierungspolarisation und Übermolekülbildung 43.
- FINKELNBURG, Bemerkungen zur Chemie des Hochstromkohlebogens 297.
- FREY, Über die Kondensation von Dämpfen in einem Trägergas 83.
- GIULOTTO und CALDIROLA, Resonanz- und Isotopieeffekt im RAMAN-Spektrum des CS_2 34.
- GÜNTHER und HOLZAPFEL, p_H -Veränderungen in Wasser unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen 303.
- GUNDERMANN siehe HESS.
- HESS und KIESSIG, Zur Kenntnis der Hochtemperatur-Modifikation der Cellulose (Cellulose IV) 235.
- — und GUNDERMANN, Röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchung der Vorgänge beim Vermahlen von Cellulose 64.
- HEYNE siehe ULICH.
- HOLZAPFEL siehe GÜNTHER.
- JUDENBERG siehe DUNKEN.
- JUNG und WYGASCH, Die Beeinflussung der $N-H$ -Schwingung durch zwischenmolekulare Felder 205.
- KAHOVEC, KOHLRAUSCH und WAGNER, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 128: Oxalsäure 145.
- und Wagner, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 129: Stickstoffkörper XIX: Dicarbonsäure-Amide und Verwandtes 156.
- KIESSIG siehe HESS.
- KILIAN siehe KLEMM.
- KLEMM und KILIAN, Das Molekulargewicht von gasförmigem Schwefel 279.
- KOHLRAUSCH und WITTEK, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 130: Stickstoffkörper XX: Tetranitromethan 163.
- siehe KAHOVEC.
- KREUZER und MECKE, Spektroskopische Untersuchung der Assoziation bei normalen primären Alkoholen 309.

LÄMMERMANN und LANGE, Das äußere elektrische Potential von in einem Temperaturgefälle befindlichen Metallen 219.

LANGE siehe LÄMMERMANN.

LÜTGERT und SCHRÖER, Über eine hahnfreie Mikrobürette mit Vorratsgefäß und ihre Verwendbarkeit für einige ältere und neuere maßanalytische Methoden 257.

MAGNUS und SPALT, Mischadsorption von Amylen und Äthylen an Aktivkohle 187.

MASCHKA siehe SCHMID.

MECKE siehe KREUZER.

MEERMAN siehe SMITS.

MÜLLER siehe SCHEIBE.

SCHEIBE, MÜLLER und SCHIFFMANN, Beziehungen der Lichtabsorption zur räumlichen Anordnung von Molekülaggregaten 324.

SCHIFFMANN siehe SCHEIBE.

SCHMID und MASCHKA, Photometrische Bestimmung der freien Bildungsenthalpie wässerigen Nitrosylchlorids 171.

SCHOTT und SCHUMACHER, Die photochemische Chlorierung und die durch Chlor sensibilisierte photochemische Oxydation von Tetrachloräthylen 105.

SCHRÖER, Untersuchungen über den kritischen Zustand. VI. Die Dampfdruckkurve des Naphthalins bis zum kritischen Punkt 271.

— siehe LÜTGERT.

SCHUMACHER siehe SCHOTT.

SCHWAB und SCHWAB-AGILLIDIS, Anwendung der *p*-Wasserstoffmethode auf einige organische Konstitutionsfragen. I. 196.

SCHWAB-AGALLIDIS siehe SCHWAB.

SILLÉN und SILLÉN, Ein Cadmium—Wismut-Oxyd mit unvollständigem Sauerstoffgitter 27.

— B. siehe SILLÉN, L. G.

SMITS, Die Stelle der „Fehlordnungen“ in dem Gebiet der Komplexitätserscheinungen 21.

— Die retrograde Umwandlung. III. 126.

— und MEERMAN, Die retrograde Umwandlung von ND_4Br . II. Das piezoelektrische Studium 13.

SPALT siehe MAGNUS.

STAVELEY siehe CLUSIUS.

ULICH und HEYNE, Dipolmomentmessungen an Galliumchlorid und dessen Molekülverbindungen. 7. Mitteilung von Untersuchungen an anorganischen Halogeniden und deren Molekülverbindungen 284.

WAGNER siehe KAHOVEC.

WITTEK siehe KOHLRAUSCH.

WOJCIECHOWSKA siehe BUTKOW.

WOLF siehe DUNKEN.

WYGASCH siehe JUNG.

ZEHLE siehe BRAUNE.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.